

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En génie des procédés

École doctorale GAIA Montpellier

Unité de recherche UPR-114 BioWooEB CIRAD Montpellier

## Traitement physique et catalytique des vapeurs de Pyrolyse Flash : vers une double valorisation matière-énergie

Présentée par Miguel Ruiz Bailon  
Le 12 Juillet 2018

Devant le jury composé de

Guillain Mauviel, Professeur, Université de Nancy-Lorraine

Jesus Arauzo, Professeur, Université de Saragosse, Espagne

Claudia Cammarano, Maître de conférences, ICGM

Yves Schuurman, Directeur de recherche, CNRS, IRCELYON

Grégoire Gaudry, Céramiques techniques Industrielles (CTI), France

François Broust, chercheur, CIRAD-BioWooEB

Laurent van de Steene, chercheur HDR CIRAD-BioWooEB

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Président du jury

Invité

Encadrant de thèse

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



cirad

LA RECHERCHE AGRONOMIQUE  
POUR LE DÉVELOPPEMENT



# Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier vivement François Broust, mon encadrant de thèse, qui m'a donné la possibilité de réaliser ce travail. Par sa bonne humeur, ses conseils, sa disponibilité et les bons moments passés ensemble, Merci de tout cœur.

Je remercie également à Laurent Van de Steene d'avoir dirigé mes travaux.

Merci aux professeurs Guillain Mauviel, Jésus Arauzo, Claudia Cammanaro, Yves Shuurman et Grégoire Gaudry d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Grand Merci à toute l'équipe de l'UPR Biowooeb du CIRAD. En particulier à Jérémy Valette, Eric Martin Ghislaine Volle, Nathalie Troalen et Joël Blin pour leur contribution à ce travail. Merci également aux autres membres permanents de l'équipe : Jean-Michel, Anthony, Bruno, Gilles, Remy, Seb, Isabelle, Silvie, François, Sylvain, Alban, Patrick, Marie-France, Kevin, Jean, Luc Martin, Luc, Loïc, Eric Tardan, Nabila, Charline, Laurent Martin de leur disponibilité et de m'avoir intégré au sein de l'unité. Je pense aussi aux Doctorants : Kim, Elias, Simon, Brice, Aristides, Eric, Lucelia, Huynh, Luke, Gwendal, Hassan, Luis, Adrien et Alexandre pour leur bonne humeur et tous ces moments de joie passés ensemble. Je remercie également aux étudiants impliqués directe ou indirectement dans ce travail de thèse : Vladimir, Zineb, Hanh, Hugo, Maxime, Ramon, Hugo, Marie et Taha.

Je remercie mes parents Honorio et Emilia pour leur éducation et pour m'avoir toujours soutenu dans mes différents choix professionnels et personnels. Je remercie mon frère Alvaro et Amélie de m'avoir beaucoup aidé depuis le début de mon périple en France. Je pense aussi à ma famille de ce côté des Pyrénées : Bernard, Monic, Yves et Marie-Carmen pour leur soutien le jour de la soutenance. Enfin, je tiens à remercier Marie-Jo pour la compréhension, l'amour et l'équilibre qu'elle m'a apporté et qui m'a permis de mener à bien ce travail.





# Résumé

---

## Traitement physique et catalytique des vapeurs de pyrolyse flash : vers une double valorisation matière-énergie.

La Pyrolyse Flash (PF) est un procédé thermochimique qui permet de convertir la biomasse en bio-huiles. Ces dernières sont des vecteurs énergétiques-matériaux avec un haut potentiel pour la substitution du pétrole. Néanmoins, l'acidité et la forte teneur en particules de charbon et en oxygène des bio-huiles issues d'un procédé de PF conventionnel limitent leurs utilisations à l'échelle industrielle. L'objectif principal de ce travail était d'améliorer la qualité des bio-huiles par le biais d'une unité de post-traitement *ex-situ* des vapeurs de PF couplant un Filtre à particules à Haute Température (FHT) et un réacteur catalytique.

Dans un premier temps, une campagne d'essais dédiée à la FHT a permis de valider son efficacité et de mieux comprendre : (i) l'impact de la température de filtration, de l'épaisseur de la couche de charbon déposée et de la teneur en matières inorganiques de la biomasse, sur la nature et l'avancement des réactions secondaires et, (ii) ses limites opérationnelles vis-à-vis de cycles de régénération. Dans un deuxième temps, différents matériaux catalytiques ont été testés sous forme d'extrudés. La zéolite microporeuse HMF1-90 s'illustre par une forte activité sur les molécules légères oxygénées, telles que : acides, aldéhydes, cétones. Une étude paramétrique a permis d'identifier un bon compromis entre gain de pouvoir calorifique et pertes de rendement, puis de tester sa stabilité. Finalement, nous avons expérimenté une nouvelle gamme de catalyseur par imprégnation de nanoparticules de fer sur un support d'alumine gamma de porosité bimodale. A titre exploratoire, ces deux catalyseurs ont été associés en cascade et ouvrent des perspectives prometteuses pour l'amélioration de la performance du traitement catalytique des vapeurs de PF.

# Summary

---

## **Physical and catalytic post-treatment of flash pyrolysis vapors: A step forward in the energetic and material valorisation of bio-oils.**

Flash pyrolysis (FP) is an efficient thermochemical route to convert biomass in bio-oils. Bio-oils are energetic and material renewable vectors with a high potential to replace fossil fuel. Nevertheless, bio-oils are high oxygenated and acidic liquids with a high content of solid particles. These particular physicochemical properties are the main drawbacks that hinder the development of industrial bio-oil applications. The main goal of this work has been to upgrade the quality of flash pyrolysis oils. To reach this goal, we developed an *ex-situ* post-treatment unit composed of: a hot gas filter unit (HGF) and a fixed bed catalytic reactor.

Firstly, several experimental campaigns, conducted at laboratory and pilot scale, shown the impact of three HGF parameters (HGF temperature, HGF char thickness, and inorganic content of raw biomass) in the nature and extension of secondary reactions inside the HGF unit. In addition, limitations concerning to long-term process operation of HGF units were identified. Secondly, the catalytic activity of several materials in the form of pellets was investigated. Micro porous zeolite HMF1-90 showed a high activity on the conversion of light oxygenated molecules such as: acids, aldehydes and ketones. A parametric study allowed us to identify a compromise between the rise in the energy content of catalytic bio-oils and the loss in the organic yield. Lastly, taking into consideration the complex (multicomponent and multiphase) composition of FP vapors we explored a new cascade catalytic strategy. For that, we first tested a new catalyst formulation based on iron nanoparticles supported on hierarchical porous gamma-alumina pellets ( $\text{Fe/bi-Al}_2\text{O}_3$ ). Then, we used both catalyst (zeolite HMF190 and  $\text{Fe/bi-Al}_2\text{O}_3$ ) in a cascade configuration. Our results suggested that this new cascade strategy could enhance the overall performance of the catalyst treatment.

## Liste des abréviations

AFM	Atomic Force Microscopy
ATG	Analyse Thermogravimétrique
bs	Base sèche
bssc	Base sèche sans cendres
bh	Base humide
BW	Beech Wood = bois du hêtre
CHL	Cellulose, Hémicelluloses et Lignine
d <sub>p</sub>	Particle Diameter
DP	Degré de Polymérisation
EAA	Eléments Alcalins et Alcalinoterreux
EDF	Equilibrium Deposition Filtration
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FHT	Filtre à Haute Température ou Filtration à Haute Température
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC/MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
GES	Gaz à Effet de Serre
HAPs	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HDO	Hydrodésoxygénation
HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry
ICA	Intermediarie Cellulose Active
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
IPD	Indice de Polydispersité
IRCELYON	Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
LLE	Liquid-Liquid Extraction
LCC	Lignin Carbohydrate Complex
LP	Lignine Pyrolytique
LVG	Levoglucosan
Mw	Molecular weight ou masse molaire
NMR	Magnetic Resonance Spectroscopy
PF	Pyrolyse Flash
SEC-MALS	Size Exclusion Chromatography – Multiangle light Scattering
SEM	Scanning Electron Microscopy = MEB en français
SFS	Sun Flower Staks = tiges du tournesol
SPME	Headspace Solid Phase Microextraction
TEM	Transmission Electron Microscopy = MET en français
UNEP	United Nations Environment Programme
UV	Ultraviolet
VDW	Forces de Van Der Waals
VGO	Vacuum Gas Oil
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
WMO	World Meteorological Organisation

# Nomenclature et Unités

A	Surface	$m^2$
$A_1$	Facteur pré-exponentiel	$kg.s^{-1}$
$a_{GCMS,i}$	Coefficient droite de calibration GC/MS	Adimensionnel
b	Perméabilité chandelle FHT	$1.m^{-2}$
$b_{GCMS,i}$	Coefficient droite calibration GC/MS	Adimensionnel
C	Concentration massique	$kg.m^{-3}$
E	Epaisseur	m
$E_a$	Energie d'activation	J/mol
$D_0$	Energie de Dissociation d'une liaison chimie	J/mol
$D_e$	Diamètre externe	m
$D_i$	Diamètre interne	m
$D_m$	Débit volumique	$m^3.s^{-1}$
$D_v$	Débit massique	$kg.s^{-1}$
$e_f$	Epaisseur du fil de la colonne capillaire	m
F	Force	N
k	Resistence specifique	$m^{-2}$
$k_A$	Constante d'Arrhenius	$kg.s^{-1}$
L	Longueur	m
$M_w$	Masse molaire moyenne en poids	$g.mol^{-1}$
P	Pression	Pa
PCI	Pouvoir calorifique inferieur	$J.kg^{-1}$
PCS	Pouvoir calorifique supérieur	$J.kg^{-1}$
R	Constante gaz parfait	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
SBET	Surface specifique	$m^2.g^{-1}$
t	Temps	s
T	Température	°C
v	Vitesse	$m.s^{-1}$
V	Volume	$m^3$
$V_h$	Volume hydrodynamique	$m^3$
$X_i$	Taux de conversion	%, sans unité
<b>Lettres grecques</b>		
$\epsilon$	Porosité	%, sans unité
$\emptyset$	Sphericité	%, sans unité
$\sigma$	Contrainte de compression	Pa
$\mu$	Viscosité	Pa.s
$\rho$	Densité	$g.cm^{-3}$
$\tau$	Temps caractéristique (séjour)	s
$\nu$	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$ ou cSt
$\xi$	Rapport entre la masse de char-FHT et la surface FHT	$g_{char}/cm^2_{FHT}$

# Table des matières

<b>Résumé.....</b>	<b>1</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>3</b>
<b>Nomenclature et Unités .....</b>	<b>4</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>5</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
 <b>I - Etude bibliographique : Etat de l'art de la pyrolyse flash de biomasse lignocellulosique .....</b>	 <b>13</b>
1. Structure et composition de la biomasse lignocellulosique.....	15
2. Procédés de conversion thermochimique de la biomasse.....	23
3. Mécanismes de conversion de la biomasse par pyrolyse .....	27
4. Production des bio-huiles par pyrolyse flash .....	32
5. Composition chimique d'une bio-huile de PF .....	37
6. Propriétés physique-chimiques et stabilité des bio-huiles .....	40
7. Valorisation des bio-huiles de PF .....	42
8. Voies d'amélioration de la qualité des bio-huiles .....	44
9. Positionnement et objectifs de la thèse.....	54
 <b>II - Matériels et méthodes.....</b>	 <b>57</b>
1. Caractérisation des Biomasses .....	59
2. Réacteurs de pyrolyse Flash .....	64
3. Méthodes de préparation et caractérisation de catalyseurs. ....	76
4. Caractérisation des produits de pyrolyse .....	79
 <b>III - Etude de l'impact de la FHT sur les produits de pyrolyse et la composition chimique des huiles .....</b>	 <b>97</b>
1. Introduction.....	99
2. Paramètres opératoires et méthodologies expérimentales .....	101
3. Etude des propriétés du charbon et perte de charge .....	103
4. Etude à l'échelle pilote de l'impact du FHT sur les rendements et la composition des gaz .....	108
5. Etude à l'échelle laboratoire des réactions hétérogènes sur la couche du char-FHT .....	112
6. Colmatage et régénération des chandelles filtrantes .....	120
7. Conclusions.....	131

<b>IV - Etude paramétrique en la conversion catalytique des vapeurs de Pyrolyse Flash sur un lit fixe de pellets de zéolite HMFI90.....</b>	<b>133</b>
1. Introduction.....	135
2. Dispositif expérimental et caractérisation des catalyseurs.....	136
3. Conversion des vapeurs de PF sur un lit de HMFI90 à deux températures .....	140
4. Impact du WHSV.....	147
5. Etude de la désactivation d'une zéolite HMFI90.....	154
6. Influence de la méthode d'intégration d'une phase active .....	163
7. Conclusions.....	167
<b>V - Catalyse d'oxo-réduction sur un support d'alumine bimodale pour le traitement en cascade des vapeurs de PF.....</b>	<b>169</b>
1. Introduction.....	171
2. Dispositif expérimental et Caractérisation de catalyseurs.....	173
3. Effet de la porosité et du contenu en fer en la conversion des vapeurs de PF sur un support de $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	178
4. Traitement catalytique en cascade des vapeurs de pyrolyse .....	193
5. Conclusions.....	197
<b>VI - Conclusions et perspectives .....</b>	<b>199</b>
<b>VII - ANNEXES.....</b>	<b>207</b>
<b>VIII - Liste de figures et tableaux .....</b>	<b>257</b>
<b>IX - Références bibliographiques.....</b>	<b>269</b>

---

## Introduction générale

*La biomasse comme alternative au paradigme du carbone fossile ?*

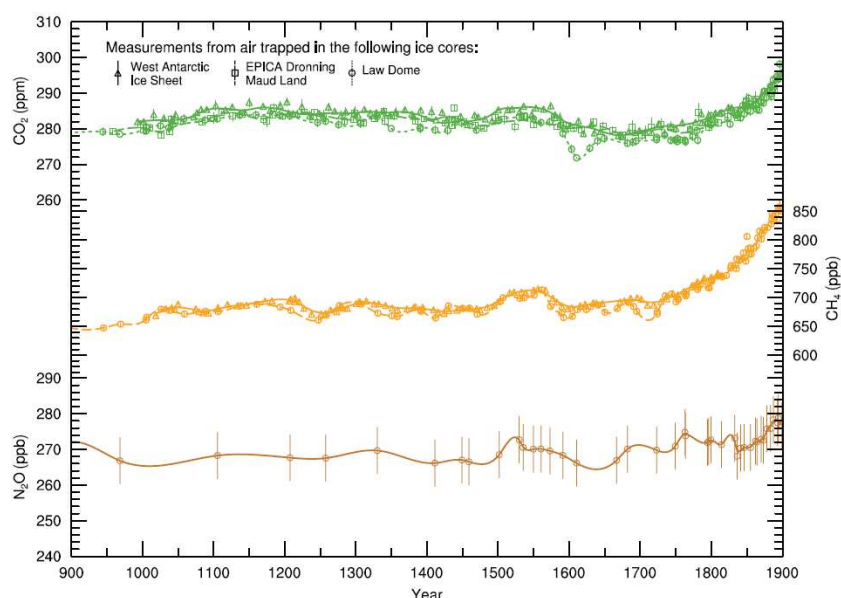
---





Déjà annoncé par le chimiste suédois S.A. Arrhenius (1859-1927) à la fin du XIX, l'augmentation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique due à l'utilisation de combustibles fossiles entraîne, en raison de l'effet de serre, une augmentation de la température moyenne de la surface du globe. Un siècle plus tard, dans le but de créer une vision scientifique unique internationale d'un phénomène d'échelle planétaire, la UNEP et la WMO créent en 1980 l'IPCC (« Intergovernmental panel on climate change »). Dans son dernier report du 2014<sup>1</sup>, l'IPCC attribue, une fois de plus, le rapide changement climatique à l'activité de l'espèce humaine et, notamment, à l'émission de gaz d'effet serre (GES) tels que : le dioxyde de carbone, le méthane et l'oxyde de diazote. A titre d'exemple, la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone a augmenté de 278 ppm en 1750 à 390 ppm en 2011, soit de 40%. Dans la même période, le méthane a augmenté de 722 ppb à 1803 ppb, soit de 150% (Figure 1). Les impacts du changement climatique sur les systèmes humains et naturels sont nombreux et graves, p.ex. : Perte de la « cryosphere », désertification, perte de la couverture forestière, perte de biodiversité, incertitudes dans la production d'aliments.

**Figure 1: Variations de la concentration de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  pendant la période 900-1900. Reconstruction à partir des analyses sur des échantillons de glace de l'antarctique.(Adapté de<sup>2</sup>).**



La voracité énergétique des sociétés actuelles en continue croissance n'augure pas un scénario favorable à la réduction des émissions des GES dans le prochain siècle si on n'observe pas un changement dans le paradigme énergétique. L'augmentation de l'efficacité énergétique, la décroissance de la consommation énergétique et l'augmentation de l'utilisation des énergies renouvelables (EnR) sont des voies prometteuses pour sortir de cette impasse énergétique et environnementale.

Le remplacement des énergies fossiles par des EnR est aujourd'hui une réalité en progression, spécialement, dans les pays non-producteurs d'énergie fossile. En particulier, nous observons le gain en compétitivité de certaines filières de EnR telles que : l'éolienne, la solaire-thermique, la solaire photovoltaïque et la biomasse<sup>3</sup>. A la différence de l'énergie éolienne ou solaire, la biomasse présente deux avantages :

- Elle représente une source non intermittente qui permet d'accumuler l'énergie apportée par le soleil sous forme d'énergie chimique.
- Elle est une ressource dont la composition élémentaire riche en carbone, hydrogène et oxygène, est favorable à la production de matériaux.

L'utilisation de la biomasse comme EnR se fait aujourd'hui autour de deux applications principales : la production d'énergie par combustion et, la production d'énergie et biomatériaux par des voies mécano-chimiques, biochimiques et thermochimiques.

D'un côté, la production de chaleur et/ou travail par combustion de la biomasse non-alimentaire dans des installations de petite (foyers) et moyenne puissance (chaufferies), est compétitive et pertinente dans le contexte énergétique actuel, sous la condition d'un approvisionnement durable et local de la ressource.

D'un autre côté, la conversion de la biomasse en vecteurs énergétiques-matériaux renouvelables (charbon, gaz de synthèse et bio-huiles) présente un grand potentiel car elle permet d'envisager à court terme la substitution de vecteurs énergétiques-matériaux d'origine fossile (charbon minéral, gaz naturel et pétrole) et ainsi de diminuer les émissions des GES.

Dans le cadre de cette étude, nous considérons que les vecteurs énergétiques-matériaux de 1<sup>ère</sup> génération (1G) sont ceux obtenus à partir de la fraction alimentaire de la biomasse, destinée indistinctement à l'alimentation humaine ou animale; tandis que les vecteurs énergétiques-matériaux de 2<sup>ème</sup> génération (2G) sont produits à partir de la fraction non-alimentaire de la biomasse.

Sous la protection d'un cadre fiscal favorable, nous avons observé, ces derniers 20 ans, le développement de la filière de biocarburants de 1G. Cette filière utilise des technologies matures de fermentation et extraction pour la production des biocarburants (éthanol, biodiesel) à partir de cultures agricoles énergétiques riches en carbohydrates ou matières grasses. A titre d'exemple, en 2009 1.8% du carburant utilisé dans le secteur du transport à échelle mondiale a été produit par des procédés de 1G<sup>4</sup>. Cependant, le rapide développement de la filière a entraîné des changements sur l'utilisation du sol arable disponible pour la production des aliments avec des conséquences négatives sur les émissions des GES et la stabilité des prix des aliments à échelle mondiale<sup>5-7</sup>.

Cette conjoncture a impulsé le développement des voies de transformation de ressources non-alimentaires, et particulièrement de la biomasse lignocellulosique, en vecteurs énergétiques-matériaux de 2G. Le Tableau 1 illustre les différents groupes de biomasse non-alimentaires dont la disponibilité représente un haut potentiel de valorisation. C'est ainsi que la filière 2G peut utiliser des résidus des filières déjà existantes dans des contextes agricole, industriel ou urbain, qui pourtant, deviennent des coproduits, ce qui permet d'optimiser les rendements économiques et énergétiques des filières en amont.

Les principales voies de production de vecteurs énergétiques-matériaux 2G sont :

- La fermentation des carbohydrates pour la production de bioéthanol.
- La digestion anaérobie pour la production de méthane et de biogaz.
- La trans-estérification des huiles non comestibles.

- Les voies thermochimiques : pyrolyse et gazéification.
- Des procédés hybrides, en y intégrant des étapes de conversion biochimique et thermique<sup>8</sup>.

Tableau 1: Classification des différentes ressources de biomasse.

Production / Groupe	Exemples
<b>Culture dédié</b>	
-Bois (gestion renouvelable)	Feuillus (Hêtre, eucalyptus) ; Résineux (pin).
-Taillis de courte duration	Switch Grass, Miscanthus, Bana grass, Red canary grass.
<b>Coproduit</b>	
-Coproduit exploitation bois	Ecorces, sciures, bois abattage,
-Coproduit agro-industrie	Bagasse canne sucre, paille blé, paille riz, coque amande, marc de raisin, noix olive, palmier à huile, cabosse cacao, coque café, noix fruitier, tige tournesol.
<b>Résidus</b>	
-Résidus urbains	Boues Station d'épuration, papier et cartons, packaging constitue à base de cellulose (tetrapak).
-Résidus agro-industriels	Litière de volaille, margines, résidus cultures sous serre.

Dans cette thèse nous nous sommes focalisés sur une des voies de conversion thermochimique : la pyrolyse flash. Cette dernière permet de convertir la biomasse en une bio-huile, avec des rendements élevés. Les bio-huiles ont un haut potentiel pour la substitution du pétrole comme matière première pour la production d'énergie et de matériaux.

Les bio-huiles sont un liquide complexe avec une composition élémentaire proche de celle de la biomasse. Pour envisager leur utilisation, il est nécessaire de stabiliser et simplifier leur composition chimique en ayant recours à différentes méthodes physiques et chimiques. Ce processus d'amélioration de la qualité des bio-huiles porte, de manière générale, sur l'élimination des particules solides et la diminution de la teneur en oxygène.

Différentes voies d'amélioration de la qualité des bio-huiles ont été étudiées au cours des 20 dernières années. Ces méthodes sont de type physique ou catalytique et, peuvent intervenir sur la matière première, sur les vapeurs de pyrolyse ou bien, sur les bio-huiles après condensation.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la qualité des bio-huiles par le biais de méthodes physiques et catalytiques appliquées aux vapeurs. La stratégie consiste au post-traitement en phase gaz avant la condensation des vapeurs de pyrolyse. L'unité de post-traitement à haute température est constituée par un filtre à particules et un réacteur catalytique.

Ainsi, l'objectif scientifique de cette étude est la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'étape de post-traitement des vapeurs de pyrolyse. Dans ce but, nous avons réalisé différentes études expérimentales à deux échelles (laboratoire et pilote), qui ont nécessité le développement de dispositifs originaux et de méthodologies spécifiques.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse sont présentés en cinq chapitres :

**Le chapitre 1** présente tout d'abord la composition de la biomasse lignocellulosique puis les différents procédés de conversion de la biomasse, et en particulier, la pyrolyse flash. Après la description des mécanismes, nous abordons les caractéristiques physico-chimiques de la bio-huile. Ensuite, nous présentons une synthèse des différentes stratégies de valorisation et méthodes d'amélioration de la qualité des bio-huiles. Parmi ces méthodes nous nous focaliserons sur les deux méthodes utilisées dans cette étude : la filtration à haute température et le craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse flash. Enfin, le contexte de l'étude et les objectifs de la thèse sont détaillés.

**Le chapitre 2** est consacré à la description des dispositifs expérimentaux, des matériaux catalytiques utilisés dans cette étude, ainsi que des méthodes analytiques mises en œuvre pour caractériser les produits de pyrolyse.

**Le chapitre 3** présente l'étude menée à deux échelles sur la nature des réactions secondaires qui se produisent à l'intérieur du filtre à haute température. Ce chapitre présente également l'étude sur le colmatage et la régénération des chandelles filtrantes.

**Le chapitre 4** présente l'étude paramétrique sur la conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse en présence d'une zéolite acide microporeuse. Cette étude est organisée en trois volets. Dans le premier volet, nous nous intéressons à l'impact du catalyseur sur les rendements et la composition chimique des bio-huiles. Dans le deuxième volet, nous abordons l'influence de deux paramètres sur les rendements et la composition des bio-huiles. Enfin, le troisième volet détaille l'étude de l'impact de la méthode d'incorporation de la phase active sur la porosité du catalyseur.

Et enfin, dans **le chapitre 5** nous évaluons la pertinence d'une stratégie de catalyse en cascade adaptée à la complexité de la composition des vapeurs de PF. Dans le premier volet nous examinons les propriétés catalytiques des nanoparticules de fer dispersées sur un support d'alumine de distribution poreuse bimodale. Dans un deuxième volet nous explorons les possibles synergies du traitement catalytique en cascade des vapeurs de PF.

---

## I - Etude bibliographique : Etat de l'art de la pyrolyse flash de biomasse lignocellulosique

---



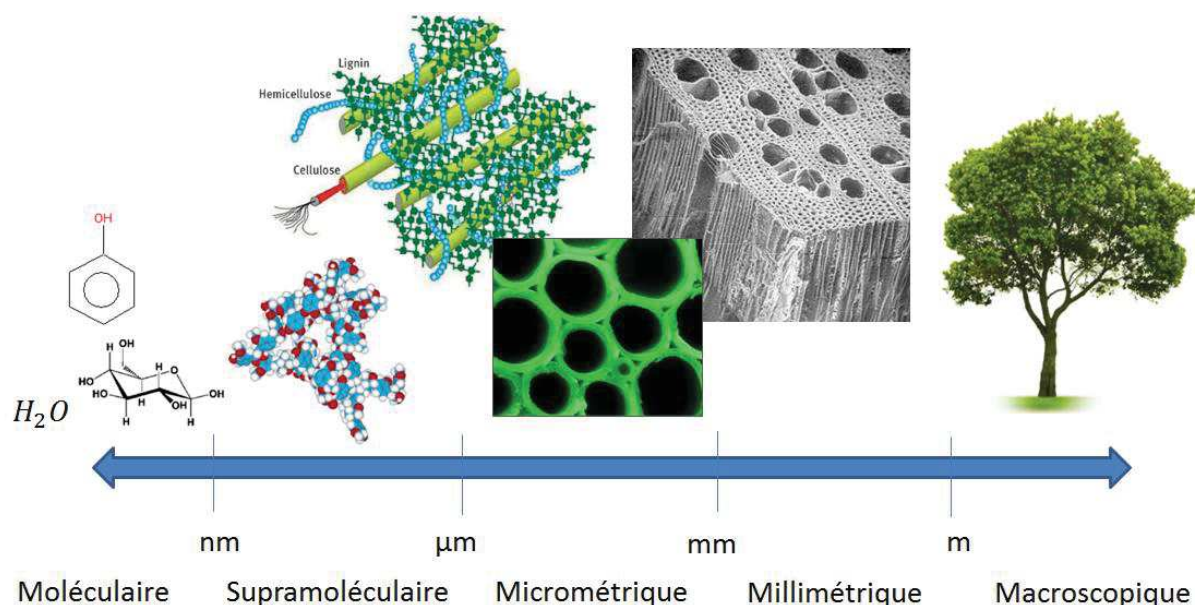
# 1. Structure et composition de la biomasse lignocellulosique

La biomasse comprend tous les organismes (végétale ou animale) vivants ainsi que ses produits et déchets organiques. Dans l'environnement terrestre, la plus grande partie de cette biomasse est constituée de phyto-masse formée principalement à partir de la photosynthèse.

La biomasse lignocellulosique non alimentaire présente un grand potentiel pour des applications énergétiques et matériaux. Comme tout organisme vivant, la biomasse lignocellulosique est un matériau complexe avec une structure hiérarchisée et variable selon les différents tissus du végétal ou l'espèce de plante considérée.

Dans cette section nous étudions la structure et la composition chimique de ce matériau complexe à diverses échelles, c'est-à-dire : de l'arbre à la molécule. Cette classification est illustrée dans la Figure 2. Pour conclure, nous nous intéressons à sa composition élémentaire.

Figure 2 : Schéma de la structure hiérarchisée de la biomasse lignocellulosique.



## 1.1. Structure et composition chimique de la biomasse

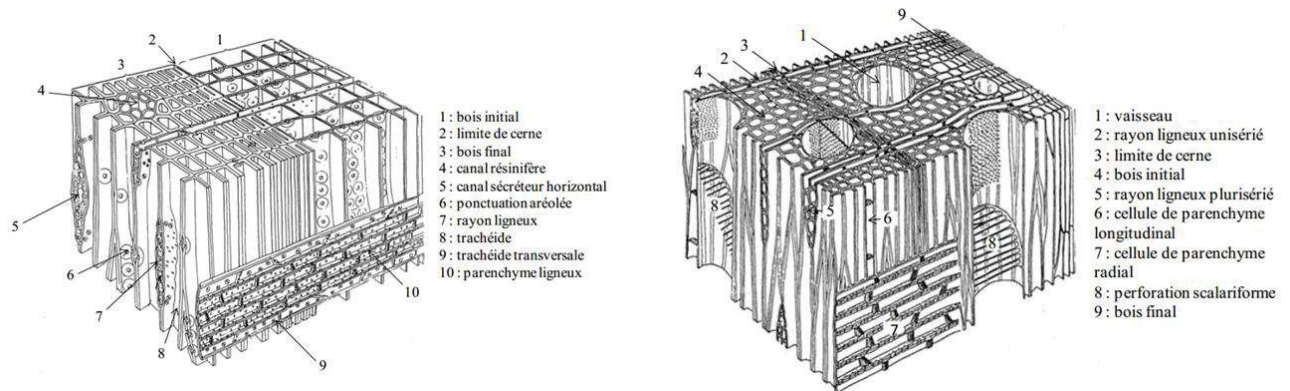
En tant qu'organismes vivants, l'unité fonctionnelle basique invariante des végétaux est la cellule. A la différence de la cellule animale, dans le cas des végétaux la membrane cytoplasmique est entourée par une enveloppe continue et solide : la paroi pecto-cellulosique ou « parois ». La paroi est constituée de trois parties<sup>9-11</sup> : La lamelle moyenne, la paroi primaire et la paroi secondaire.

**A une échelle micrométrique**, la structure anatomique de la biomasse lignocellulosique est le résultat de l'assemblage des tissus cellulaires à parois lignifiés. Cette structure, propre à chaque espèce, le confère son caractère anisotrope et poreux. À titre d'exemple nous illustrons dans la Figure 3 la structure cellulaire typique pour deux taxons végétaux : angiospermes dicotylédones



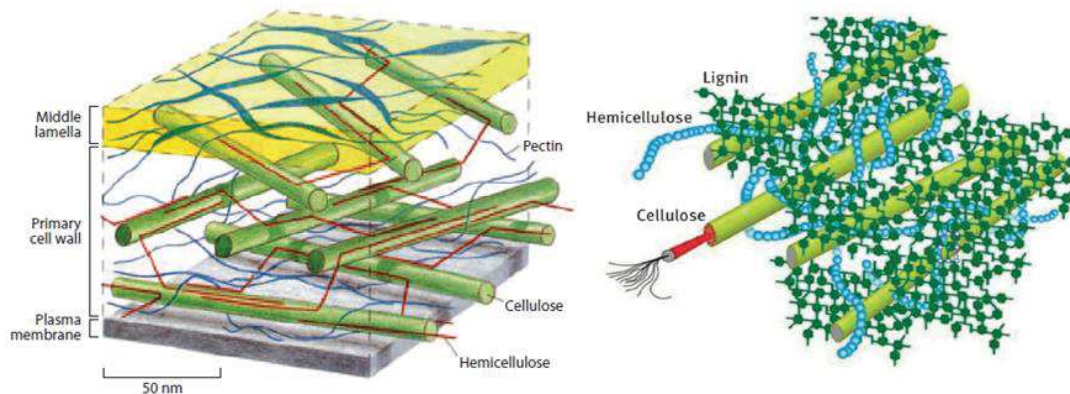
(feuillus) et gymnospermes (conifères). De forme générale, la structure de feuillus est plus complexe car il s'agit d'un taxon botanique aux cellules plus spécialisées.

Figure 3: Exemple de organisation cellulaire d'un bois de conifère (gauche) et feuilli (droite) (adapté de <sup>12</sup>).



**A une échelle supramoléculaire**, chaque paroi est constituée par un réseau organisé de macro fibres de cellulose constituées elles-mêmes, par une liasse de micro fibrilles de cellulose. L'espace entre les macro-fibres de cellulose est occupé majoritairement par des polysaccharides (hémicelluloses) et des lignines (voir Figure 4). Dans le reste du texte, nous utiliserons le terme matrice lignocellulosique, ou simplement matrice, pour designer cette structure supramoléculaire constituée par les macro-fibres de cellulose et les sub-matrices de hémicellulose et lignine.

Figure 4: Schéma de la distribution spatiale supramoléculaire des principaux polymères constituant la paroi primaire (gauche) et la paroi secondaire (droite) (adapté de <sup>13,14</sup>).



**A une échelle moléculaire**, la matrice lignocellulosique est majoritairement composée par trois polymères : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, par la suite appelées CHL. La distribution de ces trois polymères varie en fonction de l'espèce, l'âge ou les conditions de croissance (voir Tableau 2). Ces trois polymères sont décrits dans les paragraphes suivants. Notons que dans le reste du texte nous utiliserons le terme « holocelluloses » pour désigner le supra-groupe formé par le polymère de cellulose et les hémicelluloses.



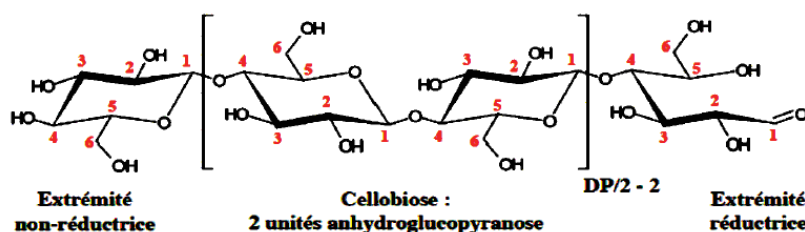
Tableau 2 : Distribution des constituants polymériques pour les différents types de biomasse lignocellulosique. (adapté de<sup>15</sup>).

Espèce	Exemple de biomasse	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Feuilli	Hêtre, peuplier	45-50	20-25	20-25
Résineux	Pine	35-40	25-30	25-30
Résidu agricole	Paille blé, tige maïs	30-40	20-25	15-20
Cultures herbacées	Miscanthus, switchgrass	30-45	20-30	15-20

### 1.1.1. La cellulose

La cellulose est le polymère organique naturel le plus abondant sur la biosphère. Des nombreux travaux ont été menés depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle afin d'isoler et caractériser ce polymère<sup>16-18</sup>. La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d'unités de cellobiose reliées par des liaisons glycosidiques  $\beta(1-4)$  constituant des chaînes polymériques avec des extrêmes de différente degré d'oxydation (Figure 5). Le monomère de cellobiose est constitué par l'union de deux cycles D-glucopyranose ( $C_6H_{10}O_5$ ) avec une conformation chaise  $4C_1$  orientées  $180^\circ$  autour de la liaison glycosidique C1-O-C4.

Figure 5: Composition de la molécule de cellulose (adapté de<sup>19</sup>).



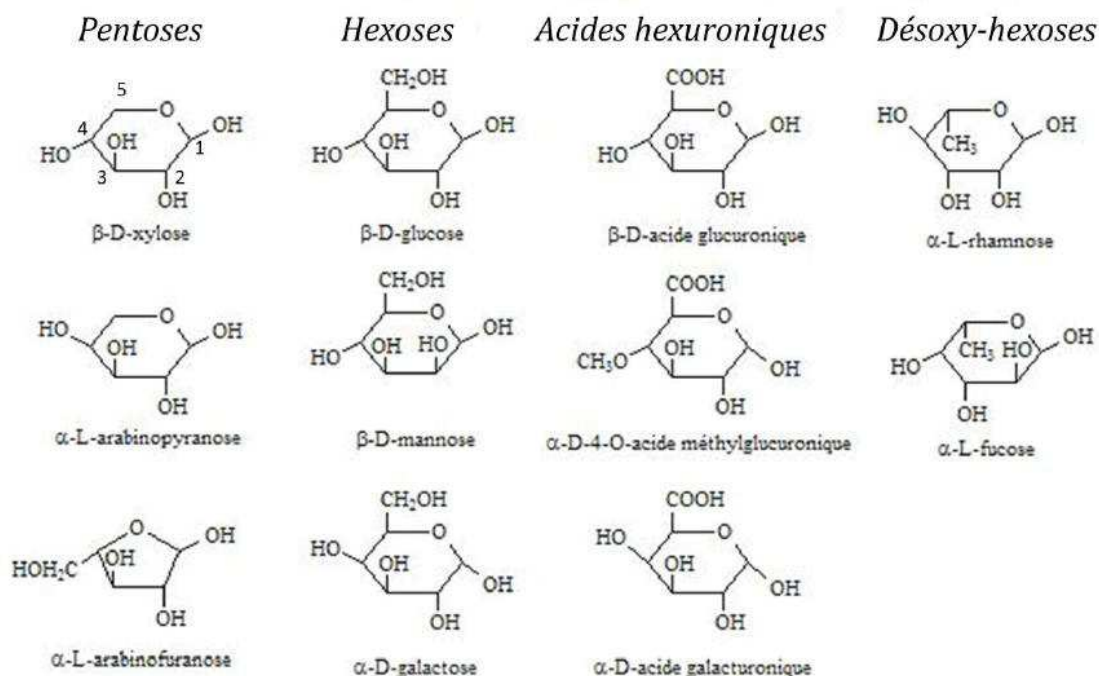
La cellulose est un polymère linéaire. Son degré de polymérisation (DP), défini comme la moyenne de la distribution en nombre d'unités de D-glucopyranose par chaîne, oscille dans un ordre de  $10^3$  à  $10^4$  ( $g \cdot mol^{-1}$ )<sup>20</sup>. Le caractère linéaire des chaînes de cellulose et la présence des groupements hydroxyle libres en C2, C3 et C6 favorise la formation de liaisons de hydrogène intra- et inter-moléculaires résultant en la formation de fibres élémentaires. L'association de fibres élémentaires produit des micro-fibrilles, avec un diamètre de section d'entre 2 à 20nm<sup>21</sup>. Les microfibrilles s'agroupent pour former des macro-fibrilles dont l'orientation est particulière pour chaque couche de la paroi végétale. C'est la différence dans l'orientation des fibres qui confère les propriétés mécaniques au bois lignocellulosique.

Différents modèles ont été proposés pour expliquer la structure hiérarchisée du polymère de cellulose sur la base des connaissances acquises à partir des techniques spectroscopiques (FT-IR<sup>22</sup>, rayons-X<sup>23</sup>,  $^{13}C$ -NMR<sup>24,25</sup>), microscopiques (SEM<sup>26</sup>, TEM<sup>27</sup>, AFM<sup>28</sup>) ou la diffractométrie d'électrons<sup>29</sup> et neutrons<sup>30</sup>. Il a été démontré que les micro fibrilles de cellulose sont constituées des régions de cristallinité variable<sup>21</sup>. Les domaines cristallins s'alternent avec des régions moins ordonnées, paracristallines ou amorphes. Cette structure hiérarchisée des micro fibrilles confère à la cellulose ses propriétés caractéristiques de hydrophobie, chiralité, caractère récalcitrante et tenue mécanique, très appréciés dans les nouvelles applications dans les domaine de nanomatériaux pour les polymères de la cellulose<sup>20,31</sup>.

### 1.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses représentent le deuxième constituant majeur de la paroi végétale (Tableau 2). A la différence de la cellulose, les hémicelluloses (ou polyoses) sont hétéro-polymères constitués de différents monosaccharides (ou oses) comme les pentoses, les hexoses, les acides hexa-uroniques et les desoxy-hexoses (Figure 6). De composition et structure variable en fonction de l'espèce de biomasse<sup>32</sup>, les hémicelluloses présentent une structure linéaire et/ou ramifiée avec un degré de polymérisation (DP) moyenne inférieur à celui de la cellulose<sup>33</sup>. D'un point de vue structural, les hémicelluloses forment une matrice amorphe qui s'étend entre les microfibrilles de cellulose. Cette matrice amorphe accomplit une fonction de couplage entre les différents constituants de la paroi végétale par formation des complexes lignine-carbohydrates (ou LCC en anglais)<sup>34</sup> ou, des liaisons de hydrogène avec les micro fibrilles de cellulose<sup>35</sup>.

Figure 6: Principaux carbohydrates composant les hémicelluloses (adapté de<sup>36</sup>).



### 1.1.3. Les lignines

Les lignines sont, après les holocelluloses, le second polymère plus abondant sur la terre et représentant entre 25-30% de la matière sèche en résineux et, 20-25% en feuillus. Accumulée principalement dans les tissus vasculaires, la lignine forme des liaisons covalents avec les carbohydrates<sup>34,37,38</sup> en assurant l'intégrité structurale de la paroi, et donc de la plante. Les tissus lignifiés permettent aussi le transport d'eau et des assimilats et, la protection contre des agents pathogènes.

Par convention et dans le reste du texte, nous utiliserons le terme lignine au singulier pour désigner toutes les types de lignines bio-synthétisées de forme naturelle. Egalement, nous définissons lignine « originale » comme la lignine dans son état original dans la matrice lignocellulosique. Comme pour les autres polymères constituant, le polymère de lignine peut être extrait de la matrice

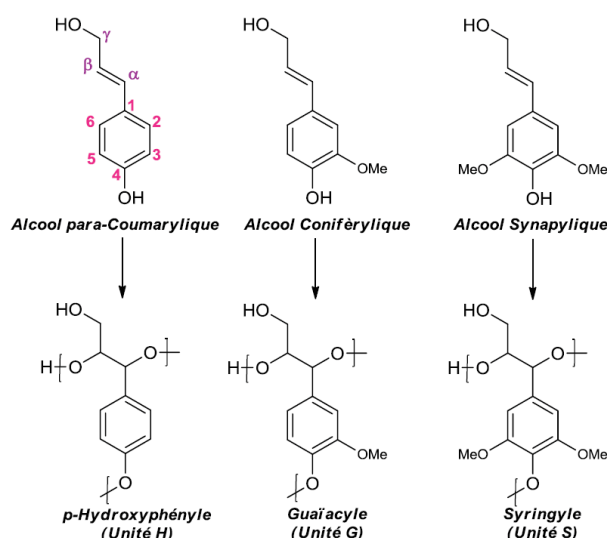
lignocellulosique après sa dénaturalisation. A titre d'exemple nous détaillons ci-dessous une classification non-exhaustive des principales méthodes d'isolation des lignines :

- Méthodes mécaniques « Ball milled lignin ».
- Extraction au solvant : Organosolv, acide phosphorique, liquides ioniques.
- Traitement chimique : traitements acides (attaque acide, explosion à la vapeur d'eau ou traitement Pression-Température en eau), alkalis (Kraft, « Amonia fiber expansion »), ou oxydatives (oxydation alcaline).
- Traitement biologiques : principalement par l'utilisation des microorganismes fongiques ou actinomycètes.

Cependant, il est important de remarquer que le processus d'isolement utilisé pour la séparation de la lignine de la matrice lignocellulosique entraîne des modifications dans la structure et composition du polymère originale<sup>39</sup>. De ce fait, nous utiliserons le terme « natif » pour désigner le polymère isolé de la matrice lignocellulosique.

D'un point de vue chimique, les lignines sont des hétéro-polymères complexes de nature aromatique formées par combinaison des trois précurseurs primaires, ou monolignols. Les monolignols sont des unités phénylpropane (C9) qui ne diffèrent que par leur degré de substitution du noyau phénolique, soit : le coumaryl-alcool, le coniferyl-alcool et le sinapyl-alcool<sup>40</sup>. Malgré la manque de consensus sur certains aspects relatifs à la biosynthèse des monolignols et aux mécanismes biochimiques qui conduisent à la formation du polymère<sup>41-46</sup>, il est admis que le processus de lignification de la parois cellulaire englobe trois étapes successives : (1) la biosynthèses des monolignols dans le cytosol, (2) la translocation des monolignols vers la parois cellulaire et matrice polysaccharide en formation et, (3) la formation du polymère via des couplages oxydantes aléatoires des monolignols. Suite à leur incorporation dans le polymère, les monolignols sont généralement nommés p-hydroxyphényle (unité H), guaiacyle (unité G) et syringyle (unité S) (Figure 7).

Figure 7: Trois monolignols élémentaires de la lignine avant (haut) et après (bas) son incorporation dans le polymère (adapté de<sup>39</sup>)



La proportion des trois monolignols H-G-S varie en fonction de l'espèce, le type de cellule, du tissu et des conditions de stress biotique ou abiotique<sup>41,47,48</sup>. Malgré leur variabilité, il est possible d'attribuer

une composition générale de la lignine en fonction de l'espèce végétale considérée. Ainsi les gymnospermes sont essentiellement constituées de unités type G tandis que les angiospermes dicotylédones de unités G et S. Les angiospermes monocotylédones sont constitués d'un mélange de trois unités<sup>41,49</sup>.

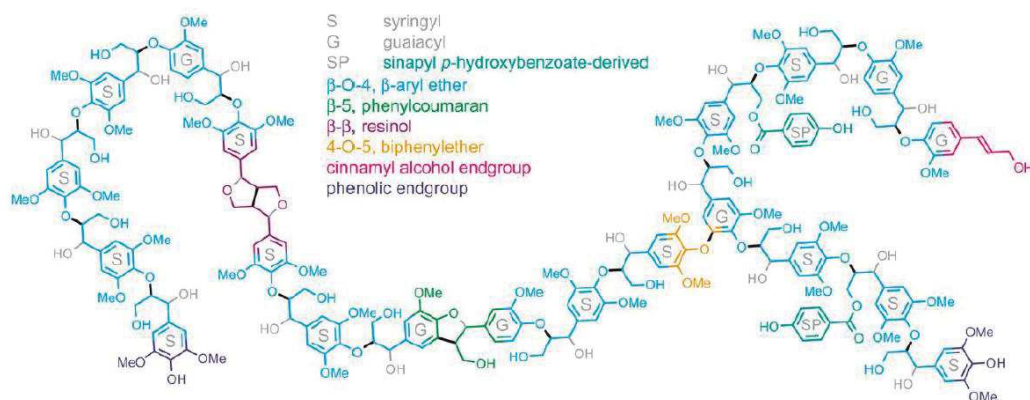
**Tableau 3 : Types et fréquences des liaisons intramoléculaires dans le polymère de lignine de feuillis et résineux (adapté de<sup>49-52</sup>).**

	$\beta$ -O-4	$\alpha$ -O-4	$\beta$ -5	$\beta$ -1	5-5	4-O-5	$\beta$ - $\beta$
Feuilli (hêtre)	65	-	6	15	2,3	1.5	5.5
Résineux (pin)	45-51	6-8	9-15	1-10	10-25	3-8	1-5

D'un point de vue structural, la lignine est un polymère tridimensionnel, compact et amorphe. Sa complexité et hétérogénéité peut être expliquée en raison de la grande variété des liaisons formées au sein de sa structure lors de sa polymérisation (Tableau 3). Variables en fonction de l'espèce de biomasse, ces liaisons sont originées majoritairement par couplage : monomère-oligomère ( $\beta$ -O-4,  $\beta$ -5) ou, oligomère-oligomère (5-5, 4-O-5) et, dans une moindre mesure par couplage monomère-monomère ( $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ -1). Constatons une forte présence de la liaison éther  $\beta$ -O-4 dans les deux types de biomasse. La

Figure 8 détaille une possible structure de la lignine native d'un feuilli isolée par voie humide et analysée par spectroscopie NMR.

**Figure 8: Structure proposée pour une lignine de peuplier (adapté de<sup>53</sup>).**



#### 1.1.4. Les extractibles et autres molécules organiques minoritaires

Les extractibles englobent un ample groupe de molécules présentes dans les végétaux qui ne font pas partie de la matrice lignocellulosique. La fonction primaire des extractibles n'est pas structurale mais autres, telles que : la couleur, l'hygroscopie, l'odeur, la défense.... Ces molécules sont généralement classifiées selon la méthode utilisée pour leur extraction. Les plus couramment étudiées sont : (1) les carbohydrates, les protéines, les lipides, les aromatiques, l'amidon et les cires, (2) les pigments (chlorophylle), les résines, les terpènes et terpenoïdes, les acides uroniques, les acides organiques, les stérols ou les glycosides et, (3) les alcaloïdes, les gommes, les mucilages, les colorants, les tannins, les flavonoïdes ou autres.

## 1.2. Composition élémentaire et analyse immédiate de la biomasse

La biomasse lignocellulosique est un matériau organique constitué majoritairement de carbone (C), d'oxygène (O), d'hydrogène (H), et dans une quantité plus faible d'azote (N) et du soufre (S). La matrice lignocellulosique contient également, en concentration plus faible, des matières inorganiques essentielles pour le développement et pour le métabolisme du végétal. Parmi ces matières inorganiques nous identifions majoritairement des éléments métalliques alcalins (K, Na) et alcalino-terreux (Ca, Mg) et des traces des autres éléments (Si, Al, Fe, Ti, P).

Par la suite du texte nous utiliserons le terme « Matières/phase inorganiques » comme terme général qui englobe toutes les phases (cristallines, semi cristallines et amorphes) dont les éléments inorganiques forment dans la matrice lignocellulosique. En revanche, nous utiliserons le terme « Cendres » pour indiquer le rendement obtenu pour le résidu inorganique oxydé résultant de la combustion de la biomasse suivant un protocole standardisé. Le rendement en cendres est donc un indicateur de la teneur en matières inorganiques de la biomasse analysée.

Notons que bien si l'étude des matières inorganiques contenues dans la biomasse porte généralement sur la quantification des éléments majoritaires par analyse ICPAES des cendres, ceux-ci sont rarement présents sous forme d'ions libres. A contrario, les éléments inorganiques typiquement quantifiés (Na, K, Ca, Mg, S, Si, Cl), constituent des composants organiques et inorganiques sous une ample gamme de phases au sein de la matrice lignocellulosique. D'après les travaux du groupe de Vassiliev et al.<sup>54</sup>, ces composants se présentent typiquement sous forme de :

- Minéraux organiques, tels que: les oxalates et, plus particulièrement, les oxalates de  $\text{Ca}^{2+}$ .
- Phosphates, carbonates, sulfates, chlorates et nitrates formés par précipitation (après récolte et séchage) de la solution aqueuse transportée dans l'intérieur de la plante.
- Matières minérales et certains phases amorphes, tels que: Silicates, oxydes et hydroxydes, sulfates, sulfites et sulfates, phosphates, carbonates, chlorates, nitrates.

Etant donné le coût élevé de l'analyse élémentaire (organiques et inorganiques), des analyses thermogravimétriques plus simples et rapides sont utilisées couramment afin d'obtenir une première approximation de la composition de l'échantillon de biomasse et ainsi de ses propriétés combustibles. Ces méthodes, groupées sous le terme « analyse immédiate », ont été adaptées à partir des procédures déjà utilisées pour la caractérisation du charbon minérale. Ainsi l'analyse immédiate permet la détermination du rendement de l'humidité (M), les matières volatiles (MV), le carbone fixe (CF) et le cendres (A).

Le Tableau 4 détaille les résultats de l'analyse immédiate, de l'analyse élémentaire (organique et inorganiques), pour trois groupes de biomasses en comparaison avec ceux de la tourbe et du charbon bitumineux. Les valeurs montrées correspondent à la moyenne calculée à partir d'un certain nombre d'espèces distinctes dans un même groupe. Par souci de simplification, nous avons choisi de montrer uniquement le charbon bitumineux comme combustible fossile pure. La tourbe a été choisie par ses caractéristiques intermédiaires.

Tableau 4 : Résultats de l'analyse immédiate, composition élémentaire et distribution des éléments inorganiques déterminés pour trois groupes différentes de biomasse en comparaison à la tourbe et au charbon bitumineux (adapté de<sup>15,55</sup>).

	Bois	Cultures herbacées	Résidu agricole	Tourbe	Charbon bitumineux
Nombre des espèces dans le groupe	28	10	9	1	22
Analyse immédiate %wt (bs) <sup>(a)</sup>					
MV	78.0	79.0	74.3	67.6	30
CF	18.5	16.2	17.1	28.5	54.3
A	3.5	4.8	8.6	3.9	15.7
Analyse élémentaire %wt (bssc) <sup>(b)</sup>					
C	52.1	49.2	49.4	56.3	83.1
H	6.2	6.1	6.1	5.8	5.0
O	41.2	43.7	43.2	36.2	9.5
N	0.4	0.9	1.2	1.5	1.3
S	0.08	0.13	0.15	0.2	1.1
Cl	0.02	0.21	0.41	0.04	-
Dosage inorganiques % <sup>(c)</sup>					
SiO <sub>2</sub>	22.2	66.2	43.9	37.5	56.1
CaO	43.0	10.2	14.1	10.0	4.9
K <sub>2</sub> O	10.7	9.6	25.0	1.1	1.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.5	3.9	4.1	2.7	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1	2.2	2.7	20.1	24.8
MgO	6.1	4.7	4.7	2.1	1.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4	1.4	1.4	13.8	6.7
SO <sub>3</sub>	2.8	0.8	3.0	12.1	2.2
Na <sub>2</sub> O	2.8	0.6	1.3	0.1	0.8
TiO <sub>2</sub>	0.3	0.3	0.17	0.3	1.15
PCI (MJ/kg) <sup>(d)</sup>	19.9	18.5	18.5	21.5	32.7

<sup>(a)</sup> Base sèche. <sup>(b)</sup> Base sèche sans cendres. <sup>(c)</sup> Pourcentage normalisé au 100% de la masse quantifiée. <sup>(d)</sup> Pouvoir calorifique inférieur calculé à partir de la relation de Channiwala<sup>56</sup>.

Tout d'abord, nous constatons le caractère complémentaire des différentes analyses. Ainsi, bien que les trois biomasses présentent une composition élémentaire (CHONS) proche, l'analyse immédiate révèle une teneur en cendres significativement plus élevée pour le résidu agricole que pour le bois. Cette différence résulte en un contenu énergétique inférieur pour le résidu agricole.

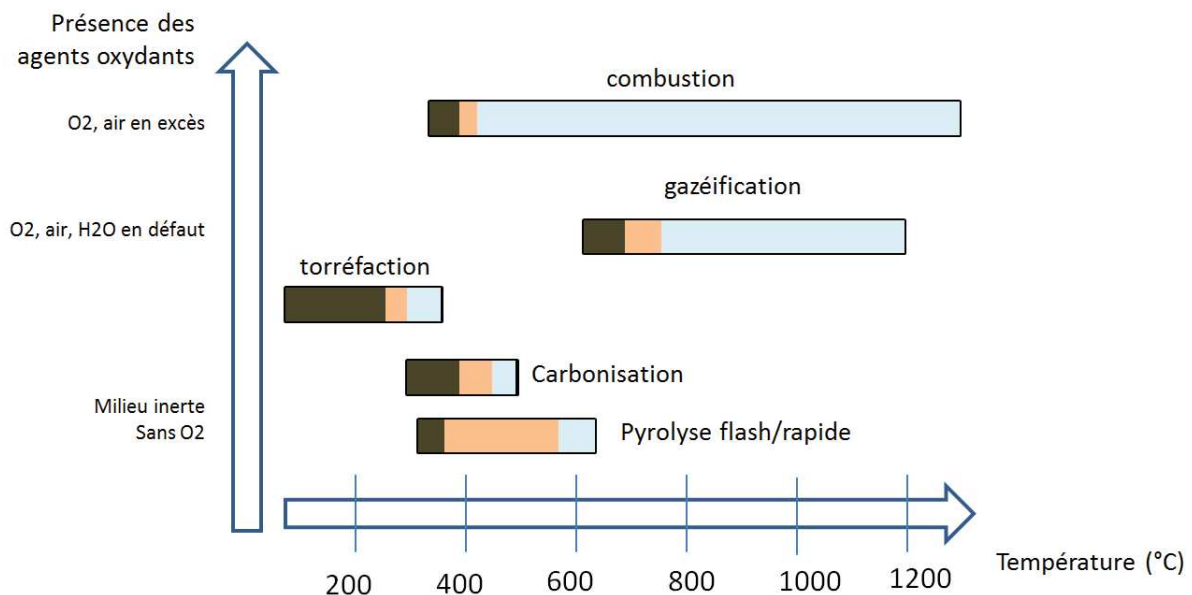
Un deuxième constat apparaît par comparaison de la teneur en oxygène entre les trois groupes biomasse et le charbon bitumineux. Notons comme la forte teneur en oxygène, caractéristique de la biomasse lignocellulosique, entraîne une diminution significative de la valeur de PCI.

Enfin, le dosage des éléments inorganiques dans les trois biomasses révèle une distribution des espèces différente entre les trois groupes. Le bois est caractérisé par une forte présence du Calcium tandis que les cultures herbacées et les résidus agricoles, présentent une forte teneur en Silice et potassium.

## 2. Procédés de conversion thermochimique de la biomasse

A la différence des voies de valorisation biochimiques, la conversion de la biomasse lignocellulosique par voie thermochimique a lieu à haute température. La température, la nature et concentration en agent oxydant dans le milieu réactionnel et le temps de réaction, sont les principales variables qui contrôlent les mécanismes mis en jeu lors de la conversion thermochimique de la biomasse. La Figure 9 schématise les trois principaux procédés de conversion par voie thermochimique selon la proportion d'agent oxydant : combustion, gazéification et pyrolyse. Ces procédés sont décrits synthétiquement dans les paragraphes suivants.

Figure 9: Comparaison schématique des principales voies de valorisation thermochimique de la biomasse. Les valeurs des rendements en produits solides (brun), liquides (orange) et gazeux (bleu) sont indiqués, à titre approximatif, par la distribution de couleurs dans la barre qui accompagne à chaque procédé.



**La combustion** a été le premier procédé thermochimique maîtrisé par l'humain depuis la préhistoire. La combustion est une réaction exothermique d'oxydation qui a lieu en trois étapes :

- 1) Une première étape de séchage et pyrolyse.
- 2) Une deuxième étape d'oxydation homogène des matières volatiles produites par des réactions intra-particulaires de pyrolyse.
- 3) Une troisième étape d'oxydation hétérogène du résidu carboné. Sous l'hypothèse d'une réaction de combustion totale, avec une concentration d'oxygène égal ou supérieur à la stoechiométrique, la particule de biomasse lignocellulosique est transformée en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et un résidu inorganique (cendres).

Depuis le début de l'ère industrielle, des installations de production de chaleur, d'électricité ou, les deux (cogénération), à partir de biomasse, ont été développées dans une gamme de puissance large, jusqu'à plusieurs centaines de MW, afin de satisfaire les besoins de chaleur et/ou électricité dans le milieu urbain ou industriel. A la différence des faibles rendements énergétiques qui caractérisent les centrales électriques (25% en cycle simple et 58% en cycle combiné), la cogénération de haute



rendement vise des rendements énergétiques supérieurs 70% en moyenne<sup>57</sup>. A nos jours, et prenant l'exemple du territoire français métropolitaine, la filière biomasse-énergie a démontré sa compétitivité face au fossile (charbon, gaz fioul) et se positionne comme un moteur économique contribuant à la génération d'emploi renouvelable.

**La gazéification** consiste en l'oxydation partielle de la matière carbone à haute température (600-1200°C) en présence d'oxygène, vapeur d'eau ou CO<sub>2</sub>, dont produit principale est un mélange gazeux, appelé gaz de synthèse ou syngaz, constitué majoritairement de CO et H<sub>2</sub>. Bien s'il s'agit d'un système complexe dans lequel des réactions en phase homogène et hétérogène se combinent dans l'interphase de la matrice solide carboneuse et dans le milieu réactionnel, le processus de la gazéification peut se résumer de manière simplifiée en trois étapes :

- 1) Une étape de séchage et pyrolyse résultant en le dégagement des matières volatiles de la matrice de la particule.
- 2) Une étape de réaction homogène (oxydation, craquage, reformage) d'espèces volatiles dégagées résultant en la formation des goudrons secondaires et tertiaires.
- 3) Une étape d'oxydation hétérogène du charbon par réaction avec l'agent oxydant utilisé et le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O du milieu réactionnel.

Les principales réactions qui ont lieu pendant la troisième étape sont synthétisées dans Tableau 5.

**Tableau 5 : Principales réactions chimiques mises en jeu lors de la réaction de gazéification. L'enthalpie de réaction  $\Delta H_{298^\circ}$  est exprimée en kJ/mol.**

$C_{(s)} + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	Réaction de gazéification à la vapeur	$\Delta H_{298^\circ} = 131.4$	Eq. 1
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$		$\Delta H_{298^\circ} = -41.0$	Eq. 2
$C_{(s)} + CO_2 \rightarrow 2CO$	Réaction de Boudouard	$\Delta H_{298^\circ} = 172.4$	Eq. 3
$C_{(s)} + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	Réaction d'hydrogénation du carbone	$\Delta H_{298^\circ} = -75.0$	Eq. 4
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$		$\Delta H_{298^\circ} = -206$	Eq. 5
$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	Combustion partielle	$\Delta H_{298^\circ} = -111$	Eq. 6

La gazéification est aujourd'hui une technologie mature dont le développement a été impulsé par des situations de privation de l'accès aux carburants raffinés à partir du pétrole, p.ex., pendant la II guerre mondiale. De ce fait, nous comptons aujourd'hui des installations de tailles et puissances variables qui utilisent principalement des réacteurs à lit fixe (updraft et dowdraft), fluidisé et lit fluidisé circulant<sup>58</sup>. Des rendement énergétiques supérieurs 75 % ont été obtenus pour certaines de ces procédés<sup>59</sup>. Le syngaz est utilisé pour la production d'énergie (avec cogénération) dans des moteurs de combustion interne et turbines, ou bien, transformé en biocarburant de synthèse type diméthyléther (DME), méthanol ou biodiesel par le processus de Fischer-Tropsch. L'un des principaux défis technologiques de la gazéification est l'élimination des coproduits de la réaction transportés dans le flux gazeux, par la suite appelés contaminants, tels que : les goudrons, les cendres et dans une moindre mesure des NO<sub>x</sub> et du SO<sub>2</sub>. De concentration dépendant de la biomasse utilisée, de la technologie et des conditions dans le réacteur, la présence de contaminants génère des contraintes en aval du réacteur qui peuvent entraver le fonctionnement des installations de gazeification<sup>60,61</sup>,



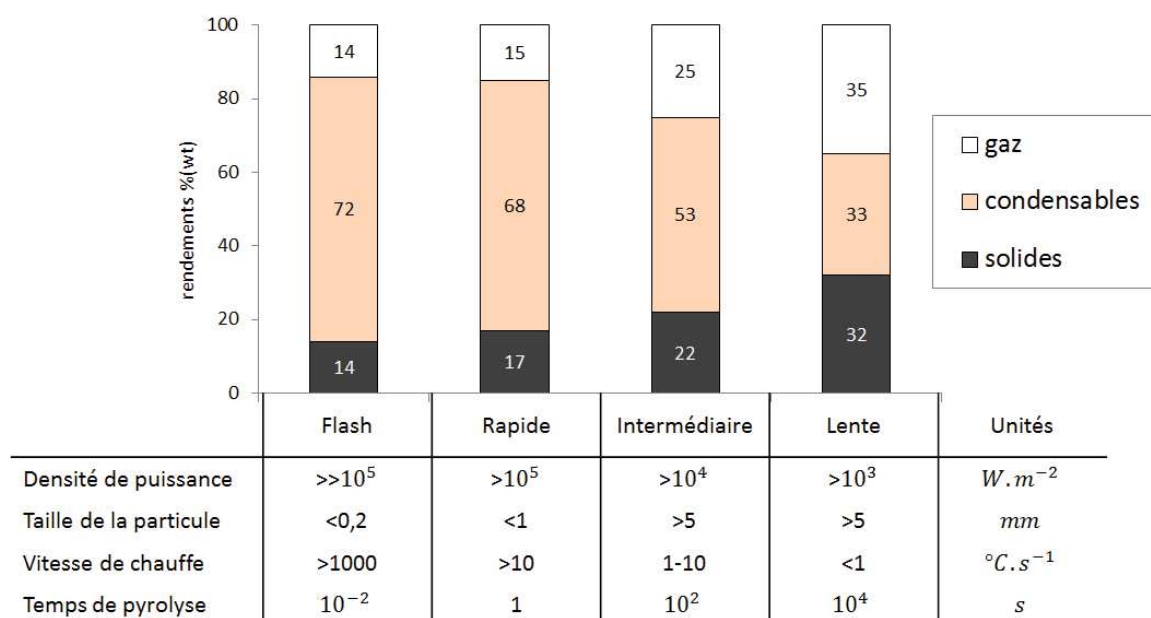
telles que : (1) L'obturation des conductions ou éléments du système par condensation des espèces organiques, (2) l'empoisonnement des catalyseurs, (3) corrosion, (4) cout élevé de dépollution du gaz.

En conséquence, plusieurs méthodes d'élimination des contaminants ont été développées<sup>62</sup>. Mis à part la modification des paramètres opératoires ou de la technologie du réacteur, les méthodes d'épuration du syngaz sont généralement groupées selon trois catégories, soit : physiques, thermiques ou catalytiques.

**La pyrolyse** est une étape généralisée à tous les procédés de conversion thermochimique de la biomasse. Il s'agit d'un processus de décomposition thermique (thermolyse) des structures carbonées présentes dans la biomasse à des températures 300-600°C par l'action des flux de chaleur élevés et en absence d'oxygène. Les macro-polymères constituants de la biomasse (CHL) sont convertis par des réactions complexes et simultanées résultant en trois produits: un solide (charbon), des produits condensables (bio-huiles) et gaz non-condensables combustibles ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_3$ ) et non combustibles ( $\text{CO}_2$ ). Dans la suite, nous utiliserons le terme « vapeurs » pour définir le mélange constitué par les composants organiques condensables en phase gaz ou aérosol et les gaz non-condensables.

Les valeurs de rendements en gaz, liquides et solides dépendent des conditions de la réaction et, en particulier : de la taille de la particule et du temps de séjours dans le réacteur. La Figure 10 illustre les rendements typiquement obtenus sous les différentes modes de pyrolyse.

Figure 10: Rendements typiques pour les diverses types de pyrolyse à 500°C (adapté de<sup>63</sup>).



D'un côté, la **pyrolyse flash et rapide** sont des modes de pyrolyse caractérisés par la haute vitesse de chauffe de la particule et des faibles temps de réaction qui conduisent à la maximisation du rendement de la fraction liquide condensable. Etant donné leur similitude, nous engloberons les modes de pyrolyse flash et rapide dans une même catégorie que nous appellerons dans le reste du texte comme pyrolyse flash. Les bio-huiles ont une composition élémentaire (C, H, O, N, S) proche à

celle de la biomasse originale avec un PCS<sup>a</sup> entre 17-19 MJ/kg pour bio-huiles produites à partir de bois<sup>64</sup>, ce qui se traduit en un rendement énergétique de 80% approximativement.

D'un autre côté, la **pyrolyse lente** (traditionnellement connue sous le terme de carbonisation), et la pyrolyse intermédiaire, sont des modes de pyrolyse caractérisés pour des faibles vitesses de chauffe et de grands temps de séjours qui conduisent à la maximisation du rendement en solide. La carbonisation est une technique utilisée depuis l'antiquité pour la production du charbon principalement aux fins énergétiques dans des applications domestiques ou hauts fourneaux<sup>65</sup>.

Enfin, la **torréfaction** est un procédé thermique doux (entre 200-300°C) sous atmosphère inerte (azote, CO<sub>2</sub>, vapeur d'eau, gaz de torréfaction) et pression atmosphérique dont le produit majoritaire est un solide carbone. Le temps de séjour peut varier entre 15 min et plusieurs heures. Les principaux coproduits de la réaction de torréfaction sont le CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et acide acétique. En un moindre degré des autres espèces organiques oxygènes sont produites tels que : les aldéhydes, les cétones légères et certaines dérivés de la décomposition de hémicelluloses et celluloses<sup>66</sup>. Ne nécessitant pas de développements technologiques complexes ou d'apport d'énergie intense, la torréfaction a vu accroître son intérêt industriel cette dernière décennie car elle permet d'améliorer les propriétés du solide carbone, telles que sa broyabilité, son caractère hydrophobique, ou sa densité énergétique<sup>66-69</sup>. C'est ainsi que la torréfaction se révèle une voie efficace de prétraitement de la biomasse pour des applications comme combustible de gazéification<sup>70</sup> ou bien, pour la pelletisation des mélanges de biomasses.

### Conversion thermochimique de la biomasse dans le contexte actuel

Dans la perspective du développement des filières de production de carburants 2G à partir de biomasse lignocellulosique, la pyrolyse et la gazéification sont deux voies prometteuses de transformation de l'énergie chimique contenue dans la biomasse vers des vecteurs énergétiques en état gazeux (gaz de synthèse) ou liquide (bio-huiles).

La Pyrolyse Flash (PF) a été prouvée une voie efficace, en termes énergétiques et économiques, de densification énergétique et homogénéisation de la ressource lignocellulosique<sup>71</sup>. Le produit liquide principal de la PF, la bio-huile, présente un haut potentiel de substitution de fiouls lourds dans des applications de combustion, dans la production de carburants de 2G, ou bien, pour la production des molécules intermédiaires pour la chimie. Les diverses applications de la bio-huile seront abordées dans la section 7.

---

<sup>a</sup> Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète, à pression constante, d'un mètre cube de gaz mesuré à 0°C sous 1013 mbar. Dans la mesure du PCS, on récupère la quantité de chaleur supplémentaire que dégage la vapeur d'eau lorsqu'elle se condense en eau liquide. En revanche, le pouvoir calorifique inférieur (PCI) répond à la même définition que celle du PCS, mais l'eau de combustion est supposée conservée à l'état de vapeur.

### 3. Mécanismes de conversion de la biomasse par pyrolyse

Malgré le grand nombre d'études menées au cours des 50 derniers années sur la décomposition par pyrolyse de la biomasse et de ses constituants majoritaires isolés, les mécanismes réactionnels qui ont lieu lors de la pyrolyse d'une particule de biomasse ne sont encore pas totalement élucidés. Divers facteurs sont à l'origine de cette méconnaissance, tels que :

- La complexité structurale et chimique de la biomasse, variable entre différentes espèces.
- La complexité des mécanismes réactionnels comme résultat d'une multitude des réactions chimiques et des processus physiques simultanés et instantanés.
- L'éventail des dispositifs et conditions analytiques utilisées dans ces études et, le manque des matériaux standardisés.

Afin de simplifier leur exposition nous classifions l'ample nombre d'études dans deux catégories selon la vitesse de chauffe utilisée. Ainsi, il est possible de différencier entre :

- Des études menées par analyse thermogravimétrique (ATG) dont les vitesses de chauffe sont caractéristiques de la pyrolyse lente ou intermédiaire ( $<10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ ).
- Des études menées dans des réacteurs permettant d'atteindre des vitesses de chauffe caractéristiques de la pyrolyse rapide ou flash.

Par souci de représentabilité par rapport aux conditions opératoires des installations de production des bio-huiles par PF à échelle industrielle, nous bornerons notre étude à la deuxième catégorie. Notons qu'un état de l'art des mécanismes proposés à partir des résultats des études ATG a été inclus dans l'ANNEXE 1. A titre récapitulatif, le Tableau 6 résume les intervalles de volatilisation, les rendements en solides et les principaux produits généralement obtenus par pyrolyse de CHL dans son état natif dans des dispositifs d'ATG.

Tableau 6 : Principaux produits obtenus de la conversion individuelle des polymères constituant CHL (adapté de<sup>59,72,73</sup>). Les produits majoritaires sont indiqués en police gras.

Component	Température de volatilisation (°C)	Rendement solide	Gaz	condensables
Cellulose	300-400	5-10%	CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	<b>LVG, hydroxy acétaldéhyde, H<sub>2</sub>O</b> furfural, 5-HMF, 2-furanmethanol, Acétol, acétone
Hémicellulose	150-350	25-35%	CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	<b>Furfural, Acide acétique, H<sub>2</sub>O</b> , DGP, furane, méthanol, acétol
Lignine	150-600	35-50%	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	<b>Phénol, guaïacol, catéchol, crésol, méthanol</b> , H <sub>2</sub> O, acide acétique, lignine pyrolytique

### 3.1. Mécanismes de la Pyrolyse Flash (PF) d'une particule de biomasse

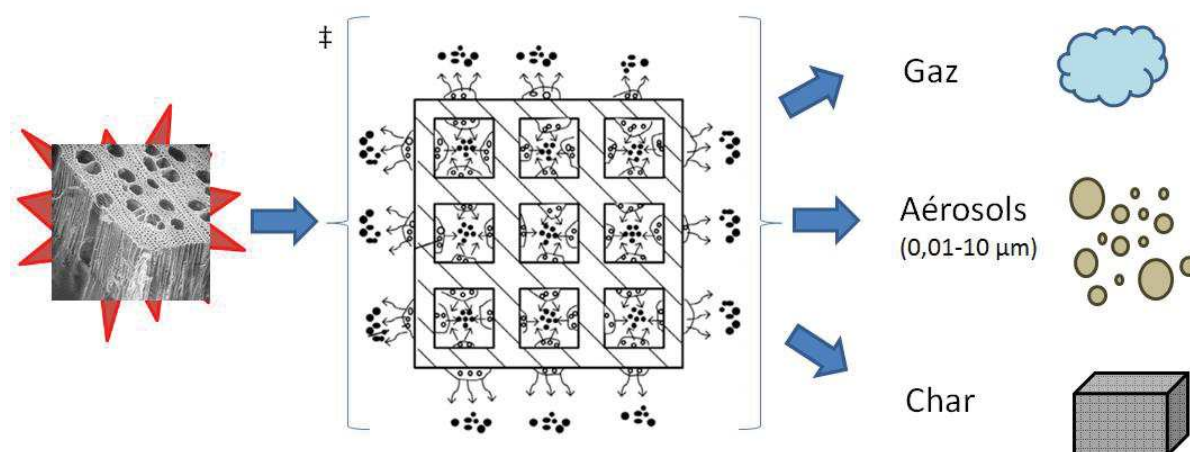
La biomasse lignocellulosique est un matériau polymérique multi-composant avec une structure spécifique à chaque espèce de biomasse et variable selon le type de tissu végétale sélectionné dans un même individu. Lors de la montée en température brutale ( $10^2$ - $10^3$  °C.s<sup>-1</sup>) que la particule de biomasse expérimente dans le réacteur de PF, une multitude des réactions chimiques et des processus physiques instantanés, tels que la thermo-éjection, la sublimation, l'évaporation, sont mis en jeu au sein de la matrice et dans l'interphase inter/extra-particulaire.

Compte tenu de l'impact de la taille des particules sur les phénomènes de transport pendant la réaction de PF à l'échelle de la particule, il est nécessaire de considérer trois scenarios:

- Particules très fines, de taille proche ou inférieur à celle de la cellule végétale (<100µm).
- Particules fines, de taille millimétrique, qui conservent la structure anatomique cellulaire mais dont l'épaisseur ne limite pas significativement les phénomènes de transport.
- Particules grossières, de taille centimétrique, qui conservent la structure cellulaire et dont l'épaisseur limite fortement les phénomènes de transport. Ainsi, des gradients importants de température apparaissent au sein de la particule.

Parmi les trois scenarios, nous étudierons le scenario (b) en raison de sa représentativité par rapport aux conditions de réaction dans des installations pilote et industrielles de PF. Un schéma simplifié indiquant la phénoménologie de la réaction de PF est illustré dans la Figure 11. Les différentes étapes du processus sont décrites dans les paragraphes suivants.

**Figure 11: Phénoménologie de la réaction de PF d'une particule de biomasse :** A gauche une image SEM de la structure microscopique du bois de hêtre, au milieu, un schéma de l'état intermédiaire de décomposition de la matrice (adapté de <sup>74</sup>) et, à droite, les produits de décomposition.



Dans une première phase, et comme résultat d'un flux de chaleur intense, une fraction de la matrice lignocellulosique est dénaturalisée et convertie en un intermédiaire liquide ou semi-liquide composé principalement par oligomères dérivées de la dégradation (dépolymérisation et fragmentation) primaire de CHL<sup>75</sup>.

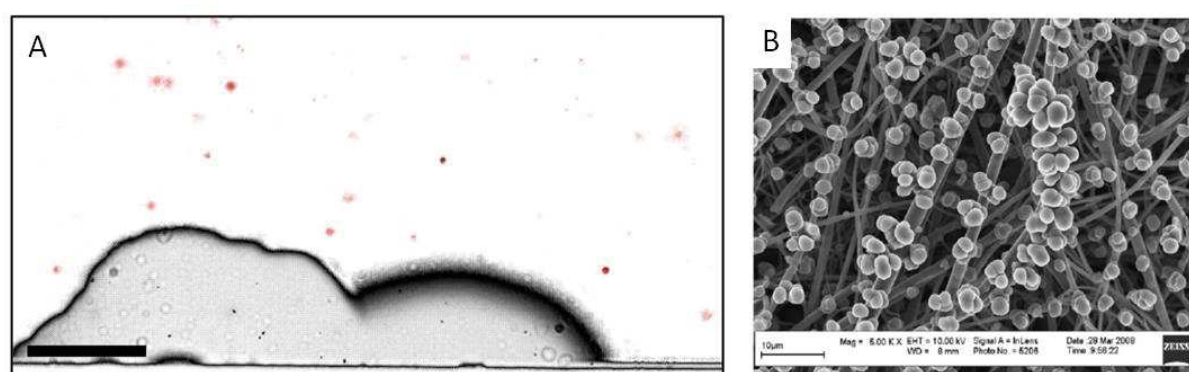
Dans une deuxième phase, des aérosols sont formés à partir de l'intermédiaire liquide par mécanismes déjà observés dans des processus d'évaporation ou de combustion de liquides<sup>76-78</sup>. Dans

le cas où les aérosols sont formés sur la surface externe de la particule, ces-ci sont dégagés instantanément. Au contrario, dans le cas où les aérosols sont formés à l'intérieur de la particule, ces-ci sont, à priori, retenus dans la matrice jusqu'au moment de leur expulsion. Il est donc probable, que l'augmentation du temps de séjour de ces produits dans la particule en cours de décomposition, favorise des réactions secondaires intra-particulaires telles que la re-polymérisation et carbonisation contribuant à une augmentation du rendement en charbon.

Dans la phase finale, l'augmentation de la porosité de la particule favorise la volatilisation des matières organiques et conduit à la formation de la matrice carbonée caractéristique du charbon de PF. Notons que tout au long du processus de décomposition, des autres molécules sont dégagées sous forme de gaz, notamment : de l'eau, des gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  et hydrocarbures  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$ ) ou des molécules organiques de faible masse molaire, telles que : le méthanol, le formaldéhyde et acétaldéhyde. Dans une moindre mesure, il est possible que d'autres molécules à plus forte masse molaire, telles que des cétones linéaires ou cycliques, ou des molécules monomériques constituées par des motifs furanes, pyranes ou aromatiques, soient dégagées de la particule en décomposition par simple évaporation.

Un constat partagé à tous les procédés de PF est la présence de fumée à la sortie du réacteur. Ces fumées sont constituées par les aérosols. Du fait de son importance vis-à-vis du postraitement des vapeurs nous nous intéressons à la morphologie de ce produit « intermédiaire » de la réaction de PF. A titre indicatif, la taille des aérosols liquides peut varier de  $0.01\ \mu\text{m}$  dans le cas des fumées à  $20\text{-}30\ \mu\text{m}$  dans du brouillard<sup>79</sup>. D'après les travaux de Teixeira et al.<sup>80</sup>, les aérosols générés à partir de la PF de cellulose présentent une taille majoritairement sub-micrométrique ( $\text{dp} < 0,2\ \mu\text{m}$ ) (voir Figure 12-A). En revanche, le modèle théorique de Montoya et al.<sup>78</sup> prédit un diamètre compris dans une gamme entre  $1\ \mu\text{m}$  à  $10\ \mu\text{m}$  avec un maximum autour de  $7\ \mu\text{m}$  pour des aérosols produits par PF à  $700^\circ\text{C}$  d'une particule de  $0,3\ \text{mm}$  d'épaisseur.

**Figure 12: Photographie d'haute vitesse du dégagement des aérosols lors de la volatilisation d'une goutte de cellulose (gauche) et image obtenue par microscopie SEM de la surface d'un filtre à fibres de verre place à la sortie du réacteur de pyrolyse (droite) (adapté de<sup>80,81</sup>). La barre d'échelle dans la figure A est égale à  $100\ \mu\text{m}$ .**



La nature micrométrique des aérosols formés par PF des particules de pin peut être confirmée en base aux résultats de Hoekstra et al.<sup>81</sup>. Dans cette étude, les auteurs caractérisent par microscopie SEM les particules piégées à haute température dans une série de 5 filtres à fibres de verre placés à la sortie du réacteur de PF, incorporant lui-même, un filtre à particules avec une ouverture de maille de  $6\ \mu\text{m}$  (Figure 12-B). Ces résultats révèlent des particules de forme sphérique avec une distribution de taille entre  $1\ \mu\text{m}$  et  $10\ \mu\text{m}$ .

### 3.1.1. Volatilisation des inorganiques lors de la PF de particules de biomasse

Lors de la réaction de PF, plus de 95% des matières inorganiques contenues dans la particule de biomasse sont retenues dans le charbon<sup>82</sup>. D'après les travaux de Okuno et al.<sup>83</sup>, le dégagement des Eléments Alcalins et Alcalinoterreux (EAA) avant la volatilisation des matières organiques est minimale. En revanche, au fur et à mesure que la réaction de PF progresse des EAA et des autres éléments (S, Cl) sont dégagés de la particule par deux mécanismes :

- 1) Transportés avec les aérosols organiques.
- 2) Volatilisés en phase gaz.

Parmi ce deux mécanismes, le transport avec les aérosols a été démontré responsable de plus du 60% du contenu des EAA dans les bio-huiles récupérées après condensation<sup>84</sup>. A l'appui de cette hypothèse, la faible pression de vapeur des EAA à des températures typiques de la PF limiterait fortement leur volatilisation. Un troisième mécanisme peut être établi en base aux travaux de Sonoyama et al.<sup>85</sup>. Dans cette étude les auteurs mettent en évidence un mécanisme d'adsorption et désorption des EAA sur la surface de la particule du charbon. Il se peut donc, que les composants organiques volatiles (aérosols et molécules en phase gaz) expulsées de la particule en décomposition peuvent interagir avec les EAA en surface et former des nouvelles espèces qui sont par la suite dégagées de la particule.

Bien que les EAA soient généralement considérés dans leur ensemble, des taux de volatilisation distincts ont été observés en fonction de la valence du cation<sup>82</sup>. En effet, les cations alcalinoterreux  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  exhibent, par leur nature bivalente, un taux inférieur de volatilisation par rapport aux cations alcalins monovalents  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ . D'après Zhao et al.<sup>86</sup>, les cations bivalents ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) dégagés de la particule de biomasse sont transportés avec les matières organiques volatiles, tandis que la fraction qui reste dans le charbon favorise la réticulation de la fraction carbonée par formation des liaisons chimiques avec les fonctions oxygénées libres. Cette règle semble ne pas être applicable dans le cas du soufre. Diverses études<sup>82,87</sup> ont mis en évidence des taux de volatilisation élevés pour cet élément qui est dégagé principalement en phase gaz. A différence du soufre, le phosphore est caractérisé par sa tendance à se concentrer dans le charbon<sup>88</sup>. Enfin, les mécanismes de transport du chlore sont moins déterminés dû à l'incertitude associée à la quantification de cet élément dans la biomasse et ses produits. D'après Jensen et al.<sup>89</sup>, environ 60% du chlore originalement présent dans la biomasse est dégagé dans un intervalle de 200-400°C sous forme de HCl.

Sur la base de ces considérations, il peut être conclu que :

- 1) La composition élémentaire et la structure/anatomie de l'espèce de biomasse est un facteur déterminant des mécanismes et taux de volatilisation des espèces inorganiques.
- 2) L'élimination des particules de charbon du flux de vapeurs de PF est indispensable pour la réduction du contenu en inorganiques dans les liquides.

En complément, nous incluons dans l'ANNEXE 2 une description succincte des études abordant la distribution et spéciation des inorganiques à la surface de la particule de charbon après la réaction de pyrolyse.



### 3.1.2. Influence des matières inorganiques sur les mécanismes de la réaction de PF

L'influence des EAA ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) sur les mécanismes et produits de la pyrolyse de la cellulose<sup>90-97</sup> et de la lignine<sup>97-100</sup> a été amplement démontrée dans la littérature. Ces études ont été menées généralement dans deux étapes : (1) incorporation d'une phase métallique par imprégnation et, (2) pyrolyse dans un dispositif d'ATG. Cependant, et sur la base des considérations exposées précédemment (section 3), ces études s'avèrent peu représentatives de la complexité des mécanismes mis en jeu lors des réactions de PF. A ce propos, DeGroot écrit en 1984<sup>101</sup> : « *les effets de l'incorporation des sels inorganiques dans la particule de biomasse ne peuvent pas être modélisés à partir des effets observés dans la pyrolyse de ses polymères constitutants CHL ayant subi le même traitement* ».

A l'échelle de la particule de biomasse, l'influence des EAA sur les mécanismes et produits de la réaction de PF a été étudiée suivant trois méthodologies expérimentales, soit : (1) l'élimination des matières inorganiques, aussi appelée déminéralisation<sup>102-104</sup>, (2) l'incorporation d'une phase inorganique, généralement par imprégnation en voie humide<sup>105-107</sup>, ou bien, (3) une combinaison des deux précédentes<sup>101,103,108-113</sup>.

La déminéralisation est une technique simple qui consiste au lavage des échantillons de biomasse avec des solutions acides aqueuses. Il n'existe pas un protocole établi, au contraire, le type d'acide et les conditions du traitement (taux de dilution, température et temps de lavage) varient entre les différentes études<sup>114,115</sup>. Il est important de constater que pour des conditions de traitement sévères la structure de la particule résulte modifiée de forme significative<sup>114</sup>.

L'imprégnation en voie humide est la technique généralement la plus utilisée pour l'incorporation de la phase métallique sur la particule de biomasse. Cette technique consiste à (1) la mise en contact d'une solution aqueuse du sel contenant le cation avec l'échantillon de biomasse et, (2) l'évaporation de l'excès de solvant. Une analyse détaillée de la littérature révèle une grande hétérogénéité entre les conditions des différents protocoles d'imprégnation, comme par exemple :

- Le sel utilisé (couple anion-cation). Certains travaux utilisent des chlorures tandis que autres des carbonates, des nitrates, des hydroxydes ou bien des oxydes.
- Conditions du protocole d'imprégnation. Notamment, en ce qui concerne la technique spécifique d'imprégnation (EDF, échange ionique) et les conditions de : température, concentration du soluté, pression et durée.
- Le taux d'imprégnation finale de la phase métallique dans l'échantillon de biomasse.

La variabilité de conditions conduit inexorablement à des différences dans la dispersion et spéciation de la phase active, ce qui a un impact non-négligeable sur la possible activité catalytique des espèces métalliques. En plus, la majorité des études ont été conduites à partir d'une seule espèce de biomasse et, généralement sur des dispositifs de pyrolyse lente type TGA.

Sur la base de ces considérations, il est possible de conclure que la généralisation des effets des EAA sur les mécanismes, rendements et produits de PF des espèces de biomasse distinctes peut entraîner un haut degré d'incertitude. Par conséquent, nous n'approfondirons pas dans l'étude de l'influence de chaque espèce métallique sur les mécanismes de PF à l'échelle de la particule.

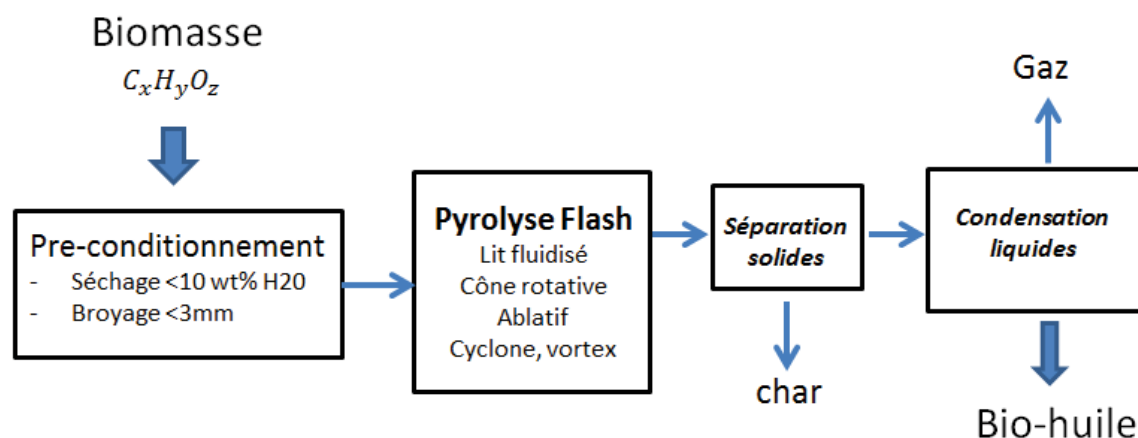
## 4. Production des bio-huiles par pyrolyse flash

Une fois abordés les mécanismes de la PF à la échelle de la particule, dans cette section nous exposons les caractéristiques des dispositifs typiquement utilisés pour la production des bio-huiles à échelle industrielle et l'influence des principales conditions opératoires sur les rendements des produits de pyrolyse.

Un procédé de pyrolyse flash conventionnelle peut être divisé en quatre étapes (Figure 13) : (1) Une première étape de conditionnement qui englobe des opérations de séchage et broyage, (2) une étape de réaction, (3) une étape d'élimination des particules solides à la sortie du réacteur et finalement, (4) une étape de condensation des vapeurs de PF.

Plusieurs types de réacteurs ont été développés à l'échelle laboratoire et pilote sur des technologies de: lit fluidisé, lit fluidisé entraîné, cône rotatif, réacteur ablatif ou vis tournante, pour répondre aux critères spécifiques des réactions de pyrolyse. Des travaux de référence recensant toutes les technologies de réacteur de pyrolyse flash, leur location et état de fonctionnement peuvent être consultés dans la littérature<sup>116-119</sup>. Par la suite nous nous intéressons aux technologies éprouvées à l'échelle industrielle qui permettent un fonctionnement en continu. Plus particulièrement, nous nous focaliserons sur les réacteurs à lit fluidisé car il s'agit d'une technologie flexible (kg/h à tons/h), simple dans sa conception et opération, dont les modèles de transfert de chaleur et d'hydrodynamique sont bien établis, ce qui rend cette technologie facilement transposable d'une échelle laboratoire à l'échelle industrielle. Les réacteurs à lit fluidisé sont amplement utilisés pour la production du chaleur à partir de combustibles solides et déchets, le craquage de la fraction lourde non distillable du pétrole (FCC), ou dans des autres applications telles que le séchage des solides, p. ex. poudres de l'industrie pharmaceutique<sup>120</sup>.

Figure 13: Schéma conceptuelle d'un procédé de pyrolyse.



La fluidisation du lit est assurée par un débit de gaz. Dans des dispositifs à échelle laboratoire et pilote de l'azote ou de l'hélium sont généralement utilisés comme gaz vecteurs. Pour des installations à échelle industrielle, la recirculation des gaz non-condensables est nécessaire dans une démarche d'intégration énergétique car cela permet de limiter l'incorporation d'un gaz vecteur aux périodes de fonctionnement transitoire de l'installation, c'est-à-dire : le démarrage et l'arrêt.



Cependant, l'utilisation des gaz non condensables provenant de la sortie du système après l'étage de condensation peut avoir un impact significatif sur les produits de pyrolyse<sup>121-123</sup>.

L'utilisation d'un agent fluidisant inerte de haute densité, (p.ex. : du sable), est indispensable car cela permet d'améliorer significativement les coefficients d'échange thermiques. La faible densité des particules de charbon et la vitesse de gaz élevée dans le réacteur, forcent leur entraînement avec le courant principal de gaz. En aval du réacteur de pyrolyse les particules de charbon ou sable sont généralement éliminées par un ou plusieurs cyclones de flux inverse. Notons que malgré son haute efficacité de séparation des particules millimétriques, le cyclone présente une faible efficacité pour l'élimination des particules de taille inférieure à  $10\text{ }\mu\text{m}$ <sup>124,125</sup>.

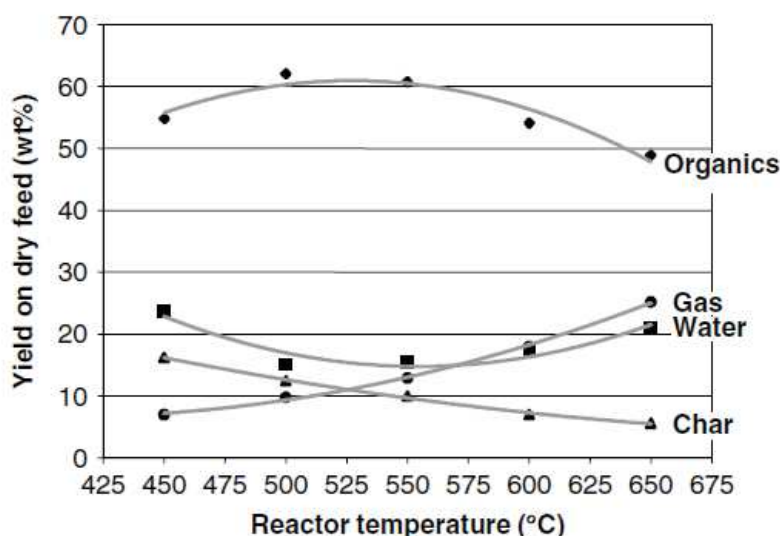
Une fois la fraction la plus grossière des particules solides séparée, les vapeurs sont condensées soit, par trempage avec un réfrigérant « immiscible » dans une tour de lavage, soit par condensation dans des échangeurs tubulaires. La présence des aérosols oblige, surtout dans les systèmes basés sur des échangeurs tubulaires, à incorporer un électro-filtre pour atteindre une condensation totale des vapeurs. A différence de la condensation par trempage, des systèmes d'échangeurs tubulaires mis en série, aussi appelés systèmes de condensation étagée, permettent le fractionnement des bio-huiles par température de condensation. Ainsi, diverses études<sup>84,126-131</sup> ont démontré la possibilité d'obtenir des fractions de liquides avec des propriétés très différentes, notamment en termes de teneur en eau, d'acidité et de la composition chimique.

## 4.1. Influence des conditions opératoires du réacteur de PF

La taille des particules de biomasse, la température de réaction et le temps de séjours des vapeurs dans le système sont trois paramètres opératoires avec une influence notable sur la distribution des rendements (liquides/gaz/solide) et les caractéristiques des produits.

Une **température de pyrolyse** modérée ( $450\text{--}550^{\circ}\text{C}$ ) permet de maximiser le rendement en liquide<sup>116,132-142</sup>. Néanmoins, la valeur de température de PF optimale, qui maximise le rendement en liquides, est exclusive à l'espèce biomasse. L'influence de la température sur les rendements est illustrée dans la Figure 14 pour un temps de séjour constant et pour une même essence de biomasse.

Une augmentation de **la taille des particules** entraîne une hausse du rendement en charbon dû aux limitations aux phénomènes de transport (thermique et massique) au sein de la particule<sup>143</sup>. Etant la biomasse un matériau de faible conductivité thermique, la taille de la particule impacte aussi **la vitesse de chauffe** de la particule. Ainsi, des gradients thermiques apparaissent avec l'augmentation de la taille des particules, ce qui résulte en une augmentation du temps nécessaire pour que le centre de la particule atteigne l'équilibre thermique avec le milieu réactionnel du réacteur de PF. Dans le cas d'un réacteur de PF à lit fluidisé et, sous l'hypothèse d'un coefficient d'échange thermique particule-lit constante (estimé entre  $190\text{--}475\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>144</sup>, des hautes vitesses de chauffe ( $> 100^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ) favoriseront des rendements en liquides élevés propres de la PF.

Figure 14: Variation des rendements des produits de la PF du bois de peuplier avec la température (adapté de<sup>145</sup>).

Enfin, il est généralement admis qu'un **temps de séjours** faible (<2s) des vapeurs dans le système permet de maximiser le rendement en liquide en minimisant les réactions secondaires. A contrario, des valeurs de temps de séjour élevés et la présence des particules solides (p.ex. du charbon), favorisent les réactions secondaires à travers de mécanismes en phase homogène ou hétérogène, respectivement. Par leur importance vis-à-vis du postraitement des vapeurs de PF, nous exposons dans le paragraphe suivant une synthèse des études sur les réactions secondaires.

## 4.2. Réactions secondaires des vapeurs de PF dans un système de production de bio-huiles conventionnel

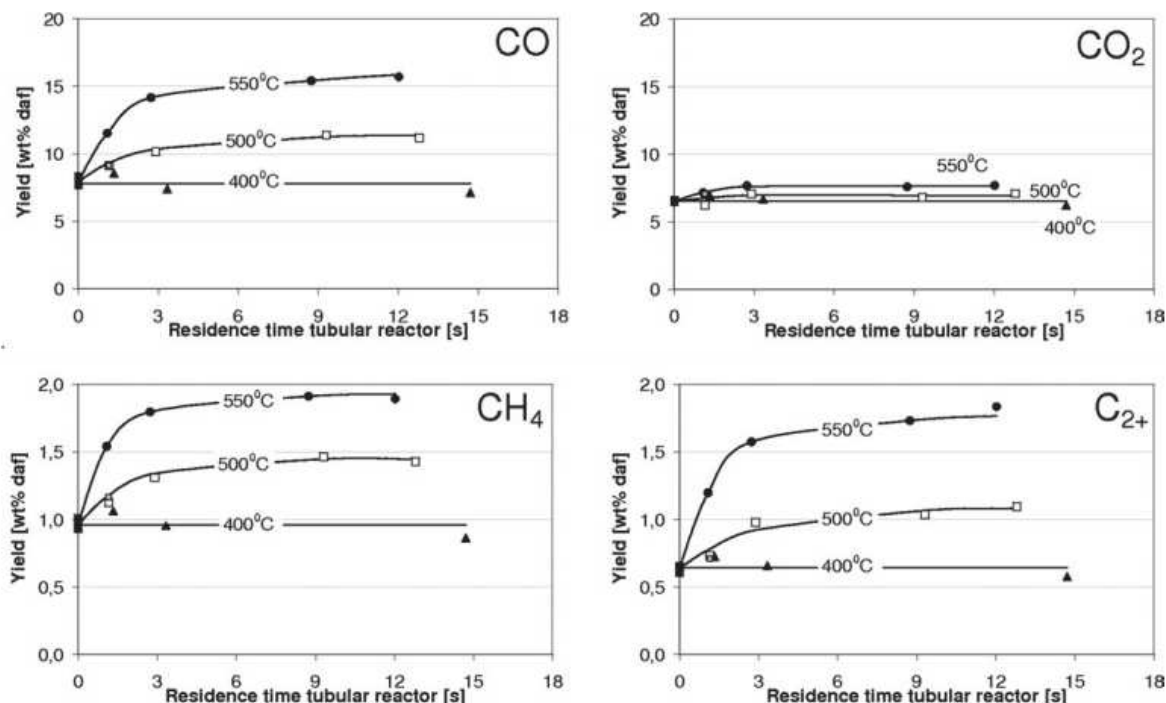
Comme cela a été détaillé auparavant, dans une première étape de la réaction de PF, la dénaturalisation de la structure cellulaire conduit au dégagement de molécules de faible Mw et à la formation d'un intermédiaire liquide au sein de la particule en décomposition. Au fur et à mesure que la réaction avance, des mécanismes simultanés de volatilisation et re-polymérisation sont mis en jeu résultant dans la formation du charbon primaire et le dégagement de matière de la particule sous forme de gaz et aérosols. Ces espèces dégagées de la particule de biomasse sont susceptibles de réagir à travers des mécanismes secondaires en phase homogène ou en phase hétérogène.

### 4.2.1. Réactions secondaires en phase homogène

L'augmentation du temps de séjours des vapeurs dans le système de PF entraîne des réactions secondaires homogènes (en phase gaz) dont la cinétique est conditionnée par la température de la phase gaz. La cinétique de ces réactions et leur influence sur la composition des produits de PF a été amplement étudiée au cours de 20 dernières années<sup>146-154</sup>. Ces études sont généralement menées par couplage d'un deuxième réacteur en aval du réacteur de PF, ce qui permet de contrôler les valeurs de temps de séjours des vapeurs et la température de la phase gaz sans modifier les conditions de la réaction de PF. Suivant cette méthodologie, Hoekstra et al.<sup>155</sup> ont mis en évidence un

comportement asymptotique des rendements des produits pour des valeurs du temps de séjour supérieures à 3s (voir Figure 15).

Figure 15: Rendements des différents gaz obtenus de la PF de pin, pour différentes valeurs de temps de séjour et température (adapté de<sup>155</sup>).



L'effet des réactions secondaires homogènes sur les rendements et la composition chimique des bio-huiles est notable à partir de 450°C, notamment pour des composés de faible masse molaire, tels que : les aldéhydes, molécules à motif pyrane, phénols et guaiacols<sup>155</sup>.

Zhou et al.<sup>156</sup> ont étudié l'influence du couple température-temps de séjour sur le rendement et la composition de la fraction oligomère transportée sous forme des aérosols. Les auteurs ont proposé un mécanisme concurrent entre (a) des réactions de craquage, qui conduisent à une réduction de la Mw et, (b) des réactions de re-polymérisation ou condensation, qui conduisent à une augmentation de la Mw.

#### 4.2.2. Réactions secondaires hétérogènes

Les vapeurs dégagées de la particule de biomasse en décomposition peuvent suivre des réactions en phase hétérogène par contact avec les surfaces solides à haute température du système, telles que :

- Parois et éléments métalliques.
- Particules de matériau inerte utilisé dans le lit fluidisé.
- Particules de charbon résultantes de la PF des particules de biomasse.
- Particules de matériau catalytique.

Parmi les quatre options seulement les deux dernières sont généralement considérées comme capables de provoquer des modifications substantielles sur les rendements et la composition des vapeurs. Les réactions sur des matériaux à propriétés catalytiques seront abordées dans la section 8.

C'est ainsi, que dans cette section nous limiterons à exposer un résumé des études sur les réactions secondaires hétérogènes catalysées à la surface des particules de charbon.

Il est aujourd'hui admis que le charbon issu de la pyrolyse de biomasse lignocellulosique manifeste une activité catalytique dans une gamme de températures entre 600 et 1000°C, typiques des installations de gazéification<sup>157-163</sup>. Ces études ont généralement été conduites par couplage d'un réacteur secondaire à lit fixe en aval du réacteur de primaire de PF. Ainsi l'interaction des vapeurs de PF avec le lit de char génère des réactions de craquage, re-polymérisation, condensation et gazéification, dont les principaux résultats sont :

- Une diminution de la concentration des goudrons dans le flux de vapeurs traversant le lit de char.
- La perte en surface active de particules de char par formation de coke avec une augmentation notable de la production de H<sub>2</sub><sup>152,155,163-166</sup>.

En revanche, le nombre d'études sur les effets catalytiques du char menées dans des conditions similaires de celles typiquement utilisées dans un système de production de bio-huiles par PF reste très marginal. D'après les travaux de recherche conduits par M.Milhé<sup>73</sup>, l'activité catalytique du char sur le craquage des vapeurs de PF est notable dès 400°C.

L'influence de la composition et de la teneur en matières inorganiques du charbon sur l'extension des réactions secondaires hétérogènes a été étudiée par E.Hoekstra<sup>167</sup>. D'après les auteurs, l'interaction entre les vapeurs et un lit de charbon issu de la PF du pin, ne produit aucun effet significatif sur les rendements et la distribution de la masse molaire des bio-huiles à 500°C. En revanche, dans le cas d'un charbon riche en matières inorganiques les rendements sont d'avantage modifiés. Dans ce cas, l'interaction des vapeurs et le lit de char produit :

- une augmentation du rendement en solides et gaz en détriment du rendement organique ;
- une diminution de la distribution de masse molaire des bio-huiles.

## 5. Composition chimique d'une bio-huile de PF

La bio-huile est définie comme le liquide récupéré après la condensation des vapeurs de PF. Sa composition dépend de la nature de la biomasse, du type et des conditions opératoires du réacteur et, du système de condensation utilisé. Dans ce paragraphe nous aborderons les caractéristiques d'une bio-huile standard, produite dans des conditions opératoires typiques d'un système de PF conventionnel, c'est-à-dire : une taille de particules de biomasse millimétrique, un faible temps de séjours des vapeurs (<2s) et, une température de réaction comprise entre 450°C et 500°C.

La bio-huile est une substance complexe avec, généralement, plus d'une centaine de molécules organiques dans différentes concentrations, de l'eau et des microparticules solides de charbon entraînées avec le flux principal des vapeurs.

En termes morphologiques, la bio-huile se présente sous forme d'émulsion dont la structure dépend fortement du type de biomasse utilisée. Une bio-huile issue de la PF de bois contient typiquement entre 15-30%(m/m) d'eau et se présente comme une émulsion homogène d'une phase continue organique et d'une phase discontinue de gouttelettes d'eau. Au contraire, pour une bio-huile issue de la PF d'un résidu agricole, la forte présence des matières inorganiques dans la biomasse favorisera la production d'eau lors de la PF avec pour effet la démixtion de la bio-huile en deux phases: une phase organique à faible teneur en eau et, une phase aqueuse avec une certaine quantité des composants organiques solubilisés. Dans le cas d'une biomasse à forte teneur en extractibles (résineux, écorces...), la bio-huile peut présenter une troisième phase riche en composés phénoliques extractibles et de faible teneur en eau.

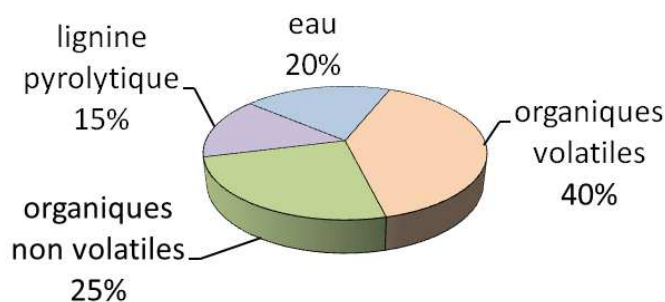
Au niveau chimique, la bio-huile est une matrice complexe constituée par des molécules de polarité et volatilité différentes qui nécessite des fractionnements préalables pour son analyse ainsi que plusieurs techniques analytiques en parallèle pour couvrir la large gamme de constituants. L'élucidation de la composition chimique des bio-huiles a progressée en parallèle au développement des techniques analytiques au cours de 40 dernières années. Ces avancées ont porté généralement sur le couplage d'une première étape séparative avec une deuxième étape d'indentification-quantification. Diverses revues recensant les méthodes analytiques utilisées pour la caractérisation des bio-huiles sont disponibles dans la littérature<sup>168-172</sup>. Ci-dessous, nous présentons une liste non exhaustive des techniques analytiques les plus utilisées :

- méthodes séparatives : le fractionnement chimique (LLE)<sup>173</sup>, SPME<sup>172</sup>, la chromatographie en phase gazeuse (GC) ou liquide (SEC).
- méthode spectrométriques : UV, FTIR, MS, NMR, <sup>31</sup>P-NMR<sup>174</sup>, 2D-NMR<sup>171</sup>, ESR, FT-ICR<sup>172</sup>
- méthodes d'analyse par voie humide (dosages): la potentiométrie, colorimétrie, acidité (TAN)<sup>175</sup>, détermination teneur en fonctions caboxyliques<sup>176</sup>.
- Analyse thermogravimétrique.
- Microscopie optique<sup>177,178</sup>, SEM<sup>179</sup> ou diffractométrie SANS<sup>180</sup>.
- Analyse élémentaire.

Compte tenu de la grande quantité et diversité des molécules présentes dans les bio-huiles il n'est pas possible d'établir une liste exhaustive et générale de toutes les molécules présentes dans la bio-

huile. Néanmoins, celles-ci peuvent être classifiées en quatre grands groupes en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et, en particulier de leur masse molaire et température d'ébullition. Suivant cette classification, nous présentons dans la Figure 16, un exemple d'une bio-huile obtenue à partir de la PF du bois de feuillu. Notons que dans cette classification le terme « volatile » fait référence aux molécules présentes dans les bio-huiles analysables par chromatographie en phase gazeuse ( $M_w < 200 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Figure 16 : Composition d'une bio-huile typique issue de la PF de bois.



La composition de **la fraction organique volatile** a été amplement caractérisée par couplage de la chromatographie en phase gaz et la spectroscopie de masse. En général, cette fraction est composée par un grand groupe des molécules oxygénées de polarité variable, telles que :

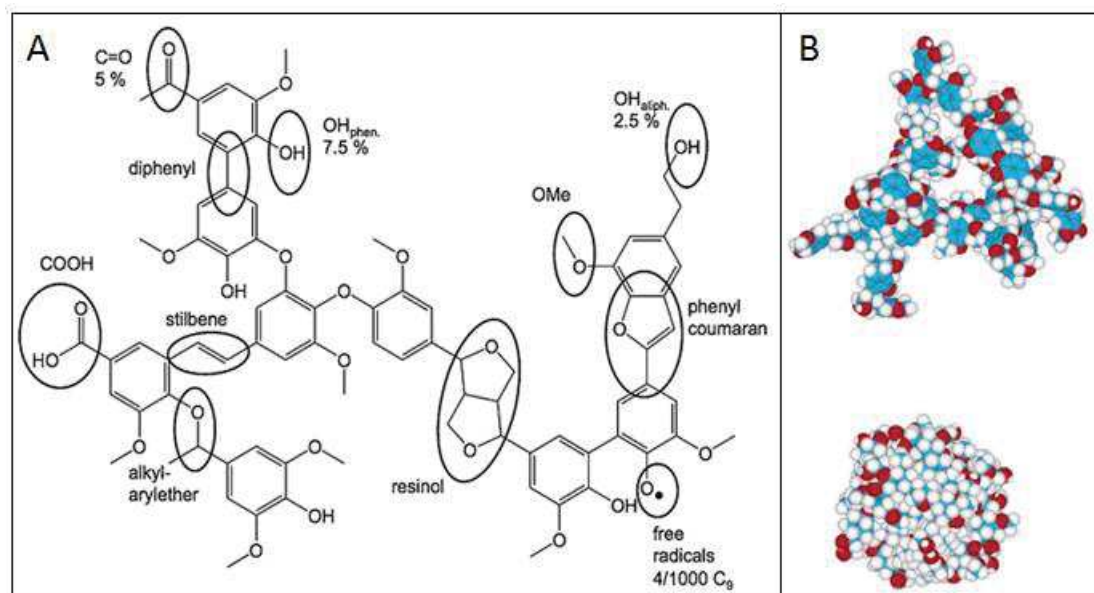
- Des fonctions oxygénées de faible masse molaire : aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et alcools.
- Monomères à motif furane ou pyranne.
- Mono-phénols avec différente dégrée de substitution, soit : méthyl, hydroxy, methoxy ou phénylpropane

Par sa nature oligomérique ( $M_w > 200 \text{ g.mol}^{-1}$ ) la composition de **la fraction organique non-volatile** a été beaucoup moins élucidée. Cette fraction, est majoritairement constituée des oligomères provenant de la décomposition partielle de holocelluloses et de la lignine, dégagés de la particule de biomasse sous forme d'aérosols. Le caractère hydrophile des oligomères provenant des holocelluloses contraste avec le caractère hydrophobe des oligomères de la lignine<sup>168</sup>. Cette différence permet d'isoler la fraction oligomérique à fort caractère aromatique par simple précipitation de la bio-huile dans l'eau. Le précipitât formé est nommée : lignine pyrolytique (LP).

D'après Stankovikj et al.<sup>174</sup>, plus du 80% des motifs phénoliques présents dans la bio-huile, constituent des oligomères. Par ce fait, s'inspirant de l'ample éventail des techniques et méthodes analytiques développées pour la caractérisation des lignines natives<sup>181</sup>, divers auteurs se sont intéressés à la caractérisation de la structure et composition chimique de ces oligomères, généralement extraits sous forme de LP<sup>182-189</sup>. La LP est un hétéro-polymère à fort caractère aromatique dont la structure et la composition dépendent de : (1) L'espèce de biomasse, (2) des conditions opératoires du réacteur de PF et, (3) du processus d'extraction de la bio-huile. Sur la base des résultats disponibles, il peut être affirmé que la LP d'une bio-huile standard présente une nature poly-dispersée, constituée majoritairement par des oligomères de deux à huit motifs phénoliques

avec une masse molaire qui varie dans une gamme entre 200 et 2000 g.mol<sup>-1</sup>. A titre d'exemple, la Figure 17-A illustre les fonctionnalités identifiées pour une « unité » de LP extraite d'une bio-huile produite à partir du hêtre. D'après Fratinni et al.<sup>180</sup>, des nanostructures (micelles) pourraient être formées par association des unités de LP au sein de la bio-huile (Figure 17-B). Sous une hypothèse de structure ouverte, une sphère de volume équivalent à ce d'une micelle présenterait un diamètre approximé de 7Å.

Figure 17: (A) Structure et fonctions d'une « unité » de LP de formule moléculaire (C<sub>76</sub>H<sub>67</sub>O<sub>21</sub>) et masse moléculaire égal à 1315Da et, (B) deux possible modèles des micelles formées par association de neuf unités de tétramères constituées par monolignols du type G (Adapte de <sup>180,185</sup>).



Moins étudiée que la LP, la fraction d'oligomères provenant de la décomposition des carbohydrates peut atteindre des rendements supérieurs au 20% de la masse de bio-huile brute. Ces oligomères sont constitués majoritairement par des motifs furaniques et pyraniques et se caractérisent pour leur haute solubilité dans l'eau. Après son isolement du reste de la bio-huile, cette fraction constitue un « sirop » avec une distribution de Mw dans une gamme entre 200 et 800 g.mol<sup>-1</sup> dans le cas d'une bio-huile produite par PF du hêtre<sup>172</sup>. L'hydrolyse<sup>190</sup> ou l'acétification<sup>172</sup> sont deux techniques typiquement utilisées pour simplifier l'analyse de cette fraction.



## 6. Propriétés physique-chimiques et stabilité des bio-huiles

Les propriétés physico-chimiques des bio-huiles sont illustrées dans le Tableau 7 en comparaison avec celles des combustibles dérivés du pétrole. Notons que la composition élémentaire de la bio-huile de PF est proche de celle de la biomasse d'origine.

**Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques et composition élémentaire d'une biomasse modèle (bois) et d'une bio-huile issue de la PF de bois, comparées à celles des carburants conventionnels (adapté de<sup>191</sup>).**

		Biomasse	Bio-huile	Gazole	Fioul Lourd
Composition (%wt bh)	%C	50	48.5	86.3	86.1
	%H	6	6.4	12.8	11.8
	%O	44	42.5	-	-
	%S	-	-	0.9	2.1
Masse volumique	Kg.m <sup>-3</sup> à 15°C	500	1220	850	960
Viscosité	cSt à 50°C		13	2.5	350
Point d'éclair	°C		66	70	100
Point de congélation	°C		-27	-20	21
Cendres	%wt	0-20	0.13	<0.001	0.03
Soufre	%wt	-	0	0.15	2.5
Eau	%wt	20-60	20.5	0.1	0.1
PCI	MJ.kg <sup>-1</sup>	18	17.5	42.9	40.7
Acidité	pH	-	3	-	

A la différence des combustibles fossiles les bio-huiles présentent une forte proportion en oxygène du, principalement, à la forte teneur en eau et des autres molécules à faible rapport C/O. Comme conséquence de sa forte teneur en oxygène le **pouvoir calorifique** est inférieur à celui des combustibles fossiles et comparable à celui de la biomasse d'origine.

**La masse volumique** des bio-huiles, typiquement environ 1200 kg.m<sup>-3</sup>, est élevée en comparaison à la valeur des combustibles fossiles liquides, tels que : le gazole ou le fioul. Remarquons que la masse volumique des bio-huiles est supérieure à la valeur de la biomasse d'origine (40-500 kg.m<sup>-3</sup>) ou bien à la masse volumique des granulés après la pelletisation de la biomasse (600-800 kg.m<sup>-3</sup>)<sup>192</sup>, ce qui confirme que la PF est un moyen effectif de densification énergétique de la ressource lignocellulosique, généralement caractérisée par sa forte dispersion spatiale.

**La viscosité** des bio-huiles est très dépendante de la teneur en eau avec des valeurs dans une gamme entre 10 cSt jusqu'au plus de 1000 cSt. La viscosité est généralement utilisée comme un indicateur du degré de polymérisation d'une bio-huile pendant son stockage, dans des conditions identiques à celle des hydrocarbures. Ce phénomène d'instabilité au cours du temps, couramment appelle vieillissement (ou aging) est abordé dans le paragraphe suivant.

Finalement, bien si très dépendante de la technologie de réacteur et de l'efficacité du système d'élimination des solides, les bio-huiles présentent une **teneur en matières solides et cendres** très supérieure par rapport à un combustible d'origine fossile. La présence des particules solides favorise le vieillissement<sup>193</sup> des bio-huiles et génère des contraintes techniques pour diverses applications<sup>119</sup>.



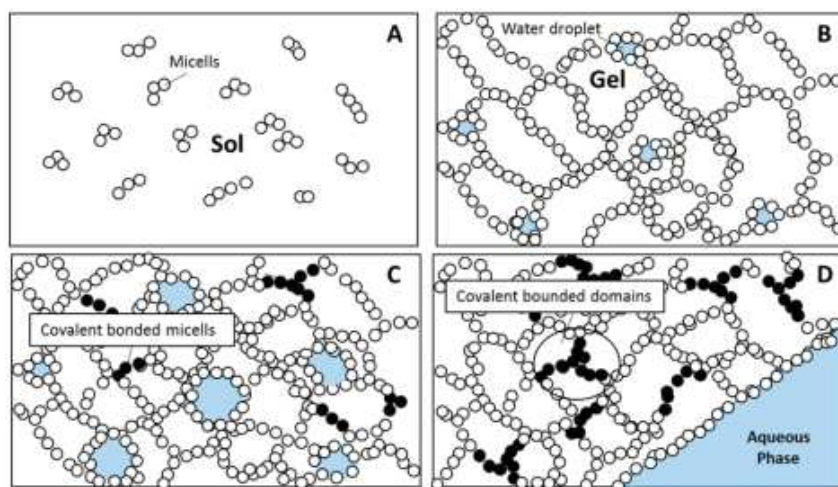
### Vieillissement des bio-huiles

Du a leur composition complexe (multi-composante et multi-phasique) les bio-huiles issus d'un procédé de pyrolyse conventionnelle sont des liquides instables au cours du temps. Il est aujourd'hui bien accepté que le vieillissement de la bio-huile conduit à une augmentation de la masse molaire moyenne (et pourtant de sa viscosité) comme résultat des réactions de re-polymérisation et condensation<sup>168,194-200</sup>. Ces réactions son catalysées par :

- La température.
- La présence des microparticules de charbon (et pourtant des matières inorganiques).
- Une forte concentration en molécules oxygénées de faible masse molaire, p.ex. : les acides carboxyliques, aldéhydes et cétones.

Une représentation schématique des modifications dans la structure multiphasique des bio-huiles lors du vieillissement est illustrée dans la Figure 18. Dans une première étape, le nombre et taille des micelles augmente résultant dans la formation « d'un réseau » stabilisé par des liaisons de hydrogène au sein de la microémulsion. Au fur et au mesure que le processus avance, les liaisons de hydrogène sont remplacés par des liaisons de type covalent come résultat des réactions de polymérisation et condensation. Un signe évident d'un état avancé du processus de vieillissement (dans le cas d'un bio-huile homogène) est la démixtion ou séparation de phases.

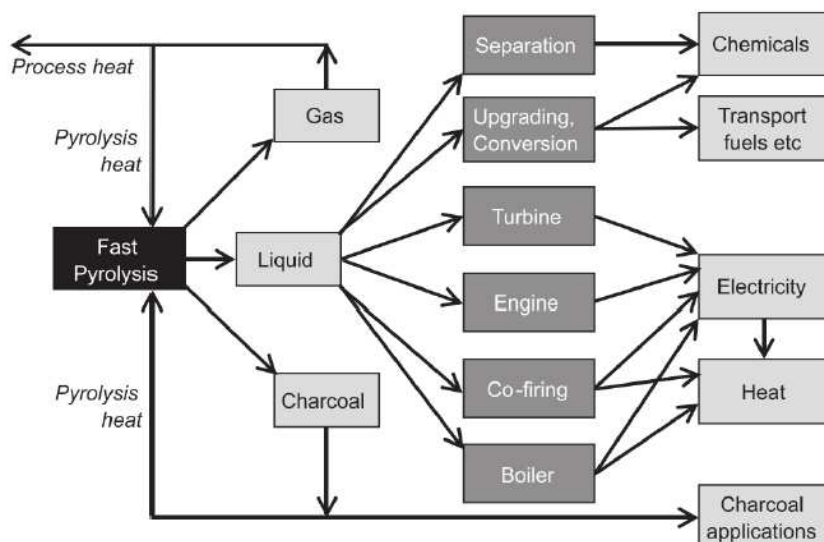
Figure 18: Représentation schématique de l'évolution de la structure multiphasique de la bio-huile pendant le vieillissement. (adapté de<sup>168</sup>).



## 7. Valorisation des bio-huiles de PF

Par ses propriétés, les bio-huiles sont des liquides avec un haut potentiel pour la substitution du pétrole en la production des combustibles et/ou molécules chimiques. Un schéma général des voies de valorisation de la bio-huile étudiées au cours des 30 dernières années est présenté dans la Figure 19.

Figure 19: applications de la bio-huile (adapté de<sup>116</sup>).



### Valorisation énergétique de la bio-huile issue d'un procédé de PF conventionnelle

Des nombreux laboratoires et sociétés dans le monde ont démontré le potentiel combustible des bio-huiles complètes pour la production d'énergie dans des chaudières, moteurs de combustion interne, turbines de gaz ou moteurs Stirling<sup>173,201</sup>. Parmi ces applications, la production de chaleur et/ou électricité par co-combustion de la bio-huile dans des chaudières de moyenne et grande puissance est, dans le contexte actuel, une voie à forte potentiel économique et environnemental car elle permet de remplacer une fraction considérable du combustible d'origine fossile (généralement du fioul lourd) tout en améliorant le bilan des émissions à la sortie du système<sup>119</sup>.

Indépendamment de l'application des bio-huiles comme combustible, un consensus généralisé existe sur l'impact négatif de certaines propriétés physico-chimiques des bio-huiles, telles que : la présence de particules solides, l'acidité et l'instabilité (vieillesse). Ces défauts de la qualité des bio-huiles se traduisent par des difficultés de manutention des installations à cause de l'encrassement lignes/atomiseurs, de la corrosion et le dépôt de coke, dont les conséquences ultimes sont une augmentation du coût de production.

### Valorisation matérielle de la bio-huile issue d'un procédé de PF conventionnelle

La valorisation chimique des bio-huiles a également motivé des nombreux recherches aux échelles laboratoire et pilote. Depuis des siècles, diverses molécules (acide acétique, méthanol, turpentine)

ont été produites à partir des condensats issus de la pyrolyse lente de bois. Cependant, le développement de l'industrie du raffinage du pétrole à grande échelle au cours du dernier siècle permet aujourd'hui de produire certaines de ces molécules à un prix plus compétitif. Néanmoins, la présence de molécules à forte valeur ajoutée dans les bio-huiles, p.ex., glycolaldéhyde, levoglucosan, cétones cycliques, alcools phénoliques..., a suscité un regain d'intérêt scientifique et industriel sur cette voie.

De nombreux débouchés commerciaux de la bio-huile brute ou de ses fractions sont cités dans la littérature<sup>201</sup>, tels que : (a) agent de conditionnement des produits fumés, (b) diminution des émissions en SO<sub>x</sub> et NO<sub>x</sub> de chaudières à charbon par injection dans la chambre de combustion d'un mélange de roche calcaire et bio-huile (bioLime<sup>®</sup>)<sup>202</sup>, (c) fertilisant, (d) agent de préservation du bois<sup>203,204</sup>, (e) résines phénoliques pour la synthèse des colles, (f) antigel, (g) aditif dans des formulations de l'asphalte<sup>205</sup>.

#### Les bio-huiles : des vecteurs énergétiques-matériaux pour des procédés de 2G ?

Plus récemment, des stratégies de valorisation alternatives ont été proposées considérant la PF une voie de densification de la ressource lignocellulosique dispersée et, la bio-huile, un vecteur énergétique-matériaux intermédiaire pour des autres processus secondaires de production de carburants et/ou molécules chimiques<sup>8,206-209</sup>. Dans cette perspective, des fronts de recherche avancent<sup>210-215</sup> vers la démonstration technico-économique d'une stratégie de valorisation de la biomasse lignocellulosique composée de trois étapes :

- 1) La densification<sup>b</sup> de la biomasse par PF dans des unités mobiles ou centres régionaux de prétraitement<sup>c</sup>, proches des zones de production de la ressource.
- 2) Le transport vers des installations centralisées.
- 3) La conversion en carburants et/ou molécules chimiques par gazéification couplée avec un procédé Fischer-Tropsch, vapor-reformage ou, par co-raffinage dans des unités de FCC d'un procédé de raffinerie existant.

Parmi les différentes options, le co-raffinage de la bio-huile en mélange avec un produit intermédiaire pétrolier (VGO)<sup>216-221</sup>, dans des unités de FCC a attiré un grand intérêt en raison de deux facteurs :

- Cette voie profite des installations de raffinage déjà existantes en diminuant substantiellement l'investissement initial.
- Les unités de FCC présentent une relative flexibilité des conditions opératoires et composition des produits, permettant donc, s'adapter aux propriétés de la charge à traiter<sup>213,214</sup>.

Néanmoins, comme a été indiqué auparavant, les bio-huiles présentent des propriétés physico-chimiques différentes à celles du pétrole brut (ou de ses dérivés intermédiaires), ce qui entraîne des

---

<sup>b</sup> Par densification les auteurs font référence à la réduction de la masse volumique du matériel en soi, et à la réduction de la masse volumique apparente d'une certaine quantité de ce matériel.

<sup>c</sup> Le terme « centre de prétraitement » est utilisé en référence au terme anglais « Regional Biomass Processing Depots ou RBPDs »

contraintes techno-économiques lors du traitement du mélange. D'après Talmadge et al.<sup>214</sup>, ces propriétés sont :

- **L'acidité.** En effet, la présence des fonctions très oxygénées (p.ex., des acides et aldéhydes), favorise la corrosion et détériorent des éléments du système.
- **La forte teneur en oxygène** qui entraîne une augmentation de la consommation de dihydrogène et la modification de la composition des différentes coupes intermédiaires.
- **Présence des solides et EAA** dans les bio-huiles.

## 8. Voies d'amélioration de la qualité des bio-huiles

Afin de corriger les valeurs de ces propriétés, diverses méthodes d'amélioration de la qualité des bio-huiles (par la suite appelé upgrading) ont été étudiées au cours de 30 dernières années. Ces méthodes peuvent être classées :

- a) Selon la nature du traitement en méthodes physiques ou catalytiques.
- b) Selon son moment d'application, c'est-à-dire : avant la pyrolyse, pendant la pyrolyse ou après la condensation des bio-huiles.

Suivant la seconde option, nous présentons ci-dessous une synthèse de principales méthodes d'upgrading des bio-huiles de PF. Une analyse plus exhaustive est disponible dans la littérature<sup>71,222</sup>.

- **Avant la réaction de PF** : récolte sélective<sup>223</sup>, mélange des espèces<sup>71</sup>, fractionnement en voie sèche<sup>224</sup>, modification génétique de cultures<sup>225-227</sup> et, prétraitements thermiques, chimiques ou biologiques, tels que : la torréfaction<sup>228,229</sup>, les ultrasons<sup>230</sup> et microondes<sup>231</sup>, la déminéralisation<sup>114,115</sup>.
- **Lors de la conversion par PF** : Pyrolyse flash catalytique (*in-situ*), Filtration à haute température (FHT), conversion catalytique (*ex-situ*), hydro-pyrolyse, hydro-désoxygénation en phase gaz et la condensation étagée.
- **Après la condensation des bio-huiles** : Filtration liquide<sup>232</sup>, addition du solvant/emulsion<sup>233</sup>, hydro-désoxygénation (HDO)<sup>234,235</sup>, distillation<sup>236-238</sup>.

Il est important de remarquer qu'en dépit du grand nombre d'études disponibles dans la littérature sur l'upgrading de bio-huiles de PF, la plupart de ces études ont été conduites à échelle laboratoire, dans des dispositifs et sous des conditions peu représentatifs de l'échelle industrielle. D'ailleurs, la plupart de ces travaux, à caractère exploratoire, négligent la pertinence de la méthode d'upgrading étudiée dans le contexte techno-économique actuel.

Dans cette étude nous nous sommes focalisés sur deux méthodes d'upgrading des bio-huiles qui ont lieu pendant la PF. En particulier, la filtration à haute température et le traitement catalytique des vapeurs de PF.

D'un côté, la filtration à haute température permet de produire une bio-huile libre de particules solides ce qui, comme nous l'aborderons dans la section suivante, entraîne une amélioration de la stabilité au cours de temps (vieillessement).

D'un autre côté, la conversion catalytique des vapeurs de PF permet de diminuer la teneur en oxygène des bio-huiles, mais aussi, convertir sélectivement certaines molécules très acides produites par la réaction de PF, telles que : les acides carboxyliques ou les aldéhydes. Selon la nature du catalyseur utilisé, nous pouvons distinguer trois voies principales pour la conversion catalytique des vapeurs de PF qui sont par la suite décrites:

**L'hydro-pyrolyse** est un processus de décomposition thermique (350-650 °C) de la biomasse sous une forte pression en H<sub>2</sub> (1-30 bar)<sup>239</sup>. Lors de la dénaturalisation de la matrice lignocellulosique et le dégagement des espèces volatiles, leur interaction avec des radicaux hydrogène conduit à la formation des hydrocarbures et eau principalement, avec des taux élevés de désoxygénation. Un traitement d'hydro pyrolyse sévère résulte en un liquide de composition similaire au naphta pétrolier avec un rendement en carbone inférieur au 25% et un rendement énergétique inférieur au 55% excluant l'approvisionnement d'hydrogène. Si on inclut la production d'hydrogène par gazéification d'une fraction de la biomasse initiale, le rendement en carbone et énergétique diminuent au 15% et 33% respectivement<sup>64</sup>.

**Le craquage catalytique** des vapeurs de PF a lieu sous une atmosphère inerte et haute température (400-600°C). L'interaction entre les vapeurs et les fonctions de surface du catalyseur solide, généralement des zéolites acides, produit une désoxygénation partielle des vapeurs résultant dans la formation des molécules aromatiques, du CO<sub>2</sub>, de l'eau et du coke. Un craquage catalytique sévère des vapeurs de PF produit un liquide de forte concentration en aromatiques apte pour être incorporé au « pool » des essences d'un procès de raffinage pétrolier avec un rendement en carbone et énergétique autour du 20% et 45%, respectivement<sup>64</sup>. Selon l'emplacement du catalyseur dans le système, il est possible de différencier deux modes de conversion catalytique:

- La conversion « *in-situ* » : le catalyseur est placé dans le réacteur de PF seul ou en mélange avec un autre matériau inerte. Dans ce cas nous parlons de pyrolyse flash catalytique.
- La conversion « *ex-situ* » : le catalyseur est placé dans un réacteur secondaire à la sortie du réacteur de PF. Dans ce cas, nous parlons de conversion catalytique des vapeurs de PF.

L'utilisation d'un deuxième réacteur catalytique dans la configuration *ex-situ* présente diverses avantages principalement liées à la possibilité d'effectuer un contrôle indépendant des conditions opératoires, telles que : la température de catalyse, le temps de séjours ou l'atmosphère réactive. En outre, la configuration *ex-situ* rends possible l'installation d'un FHT entre le réacteur de pyrolyse et le réacteur catalytique. Ainsi, l'élimination du charbon (très chargées en matières inorganiques) pourrait avoir un effet positif sur la durée de vie du catalyseur lors des cycles successifs de catalyse-régénération. En revanche, le couplage d'un deuxième réacteur augmente le temps de séjour des vapeurs dans le système, et pourtant peut favoriser une diminution du rendement liquide.

**L'hydro-désoxygénation catalytique en phase gaz** est une voie intermédiaire entre l'hydro-pyrolyse et le craquage catalytique et comporte l'utilisation d'un catalyseur hétérogène et l'introduction d'une certaine quantité de dihydrogène. Cela entraîne, généralement, une l'augmentation du rendement de désoxygénation et carbone des bio-huiles.

Enfin, le principal avantage du craquage catalytique par rapport à la hydro-pyrolyse ou la hydro-désoxygénation porte sur la possibilité d'effectuer une stabilisation et désoxygénation partielle des

bio-huiles sans ajout du dihydrogène. Cette caractéristique est de spéciale importance compte tenu du prix élevé et la disponibilité du dihydrogène actuellement.

Dans les deux sections suivantes nous présentons un état de l'art succinct des deux méthodes d'upgrading utilisées dans ces travaux de recherche : La filtration à haute température et le craquage catalytique des vapeurs de PF.

## 8.1. La filtration à haute température (FHT) de vapeurs de PF

La FHT est une technique amplement utilisée pour l'épuration des flux gazeux à haute température (260-1000°C) développée en réponse : (1) aux successives impositions d'un cadre normatif plus strict en matière de contrôle de la pollution atmosphérique et (2) aux besoins de protection des équipements en aval du réacteur. La FHT est une technique mature et amplement utilisée dans des installations industrielles de : production d'énergie par combustion ou gazéification du charbon, incinération des déchets (chimiques, animaux, hospitaliers, radioactifs), récupération des métaux précieux, décontamination sols, production ciment et des unités de FCC dans la industrie de raffinage<sup>240-242</sup>. Diverses études<sup>243-252</sup> ont montré le potentiel de la FHT avec ou sans intégration d'une phase active catalytique dans le support du filtre, dans la réduction des contaminants (particules et goudrons) issues des réacteurs de gazéification tout en permettant de conserver le bilan énergétique de l'opération.

Dans le cas des dispositifs de production de bio-huiles par PF, l'intégration d'un FHT dans le réacteur (in-situ)<sup>81</sup> ou en aval du réacteur de PF (ex-situ)<sup>253-264</sup>, a été démontrée comme une méthode efficace pour la réduction de la teneur en particules solides dans les bio-huiles. Une caractéristique commune des unités de FHT (ex-situ) est la formation d'une couche poreuse de particules de charbon en la surface du FHT. Précisons que dans la suite du texte, nous utiliserons le terme « char-FHT » pour désigner le charbon accumulé sur la surface du FHT au cours du test de filtration. Les propriétés de cette couche sont déterminées par divers facteurs, tels que :

- Les propriétés physico-chimiques des particules de charbon : forme et taille, densité et caractère adhésif et cohésif.
- Les conditions opératoires du système: le débit de vapeurs, la température de filtration et la vitesse superficielle de filtration.

Une conclusion généralisée aux études sur la FHT des vapeurs de PF est que l'élimination des particules solides des bio-huiles entraîne une diminution significative des matières inorganiques<sup>81,254,256</sup>, ce qui confirme les mécanismes de transport des inorganiques exposés auparavant (section 3.3.1). En outre, l'amélioration de la réponse des bio-huiles filtrées vis-à-vis des tests de vieillissement accélérée, confirme les effets négatifs des particules solides sur la stabilité des bio-huiles<sup>193,253,254</sup>.

Une contrainte généralement signalée dans les études de FHT des vapeurs de PF porte sur la diminution du rendement en liquides. En effet, le couplage d'une unité de FHT dans un système de PF conventionnelle entraîne une diminution du rendement organique entre 5-10 %wt<sup>256,260,261,264</sup>. Des

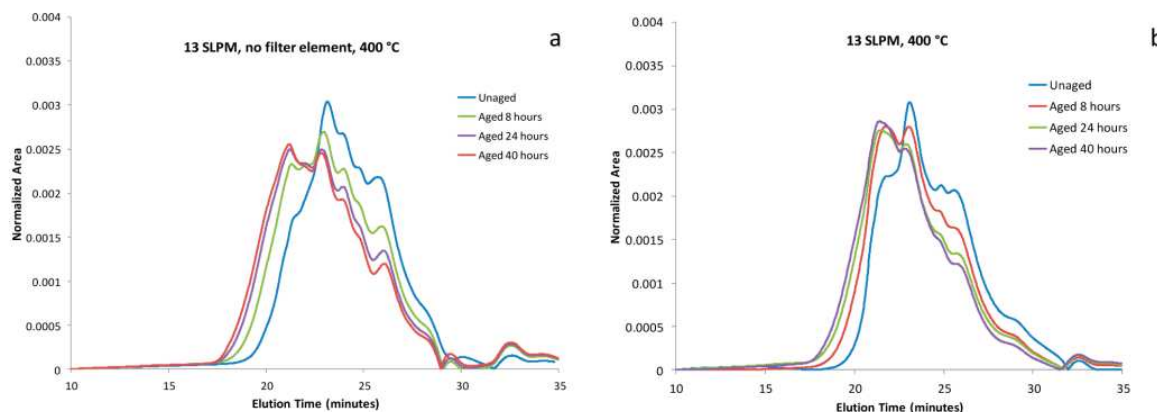
tendances contradictoires observées entre certaines études<sup>81,253,254</sup> peuvent être expliquées par l'hétérogénéité des conditions opératoires entre les différents laboratoires, en particulier :

- La configuration et les conditions opératoires du système, notamment, en ce qui concerne le temps de séjour des vapeurs de PF, la vitesse de filtration, la température du FHT ou bien l'épaisseur de la couche de char-FHT.
- Les propriétés de la biomasse, en particulier sa distribution granulométrique et sa teneur en matières inorganiques.

### Impact du FHT sur la composition chimique des bio-huiles

En général, les différentes études s'accordent sur le fait que la FHT des vapeurs de PF produit une réduction de la distribution de la masse molaire des bio-huiles<sup>253,254,265,266</sup>. Cette tendance est plus marquée au fur et à mesure que la température de filtration augmente (Figure 20)<sup>253,254</sup>.

**Figure 20: Effet de la FHT sur la fraction d'oligomères des bio-huiles. La ligne bleue correspond à la bio-huile après test, les autres lignes correspondent aux bio-huiles après divers traitements de vieillissement accéléré (adapté de<sup>253</sup>)**



L'influence de la température de filtration sur la composition de la fraction organique analysable par GC/MS a été investiguée par Case et al.<sup>253</sup>. Dans cette étude, les auteurs proposent un mécanisme de rupture homolytique pour expliquer la relation inverse entre la hausse de la production des phénols, méthylphénols et catéchols et la diminution du degré de substitution des guaiacols et eugénols. L'impact de la température de filtration sur l'extension des réactions secondaires a été confirmé par Baldwin et al.<sup>254</sup>. Dans cette étude les auteurs attribuent l'augmentation en molécules légères, telles que le méthane et l'hydrogène, aux réactions de craquage.

Cependant, la méthodologie expérimentale utilisée dans ces études ne permet pas d'identifier l'origine des réactions secondaires. Ainsi, les effets observés sur les rendements et la composition chimique des bio-huiles peuvent être attribués autant aux réactions secondaires en phase homogène, favorisées par l'augmentation du temps de séjour des vapeurs dans le volume du carter du filtre, comme aux réactions secondaires en phase hétérogène catalysées à la surface des particules de la couche du char-FHT.



## 8.2. Craquage catalytique des vapeurs de PF

Dans cette section nous exposons de façon succincte un état de l'art sur le craquage catalytique des vapeurs de PF. Cette section est divisée dans trois parties :

- 1) D'abord, une description des principaux matériaux catalytiques employés pour le craquage catalytique.
- 2) Ensuite, une synthèse de l'influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques du catalyseur sur la performance du craquage catalytique.
- 3) Pour conclure, une synthèse des phénomènes à l'origine de la désactivation des catalyseurs.

En complément, nous avons inclus dans l'ANNEXE 3 les définitions de certains termes utilisés (p.ex. activité, sélectivité et stabilité catalytique, taux de désoxygénation, rendement en carbone et WHSV) et une description des matériaux catalytiques typiquement utilisés pour le craquage catalytique des vapeurs de PF.

### 8.2.1. Catalyseurs hétérogènes utilisés pour le craquage catalytique des vapeurs de PF

Comme cela a été dit auparavant, le craquage catalytique vise la désoxygénation partielle des vapeurs de PF. De nombreuses études ont été menées dans les 20 dernières années. Ces travaux peuvent être classés en quatre grandes catégories :

- Le développement de nouveaux catalyseurs.
- L'amélioration de la formulation de catalyseurs existants.
- La compréhension des mécanismes réactionnels.
- L'optimisation des paramètres opératoires relatifs au traitement catalytique.

Il est important de remarquer qu'un certain nombre de ces études a été effectué à partir d'une molécule modèle (p.ex. : la cellulose), ou bien, un mélange de molécules modèles. Compte tenu de la faible représentativité des vapeurs dégagés de la PF des molécules modèles par rapport aux vapeurs issus de la PF d'une particule de biomasse, nous ne considérons que les études effectuées à partir de charges de biomasse. Un tableau synthétique recensant les études sur le traitement catalytique des vapeurs de PF de biomasse à échelle pilote (>100g/h) a été inclu dans l'ANNEXE 4.

Globalement, nous pouvons différencier quatre grandes catégories des catalyseurs utilisés pour la désoxygénation des bio-huiles<sup>267</sup>. Ces catégories sont :

- Des **matières inorganiques solubles** principalement sous forme de sel, avec un cation (K, Ca, Mg, Na) et un anion (nitrates, chlorates, carbonates, sulfates, hydroxydes, phosphates).
- Des **oxydes métalliques**, dont : acides ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), basiques ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ), autres oxydes métalliques de transition ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ )
- Des **matériaux microporeux**, tels que : la zéolite ZSM-5, la mordenite, la faujasite, la ferrierite, la zéolite HY, la zéolite beta.
- Des **matériaux mesoporeux**, tels que l'aluminosilicate mesoporeux (MCM-41), silicates hautement ordonnées (SBA-15).



- Des **matériaux micro- et meso-poreux** avec une **phase active métallique dispersée**, p.ex. : Co, Fe, Ni, Ce, Ga, Cu, Na, Mn, Zr et Cr.

Il est important de remarquer également que compte tenu de la grande variabilité des systèmes expérimentaux, conditions opératoires, et surtout, des méthodes de caractérisation des bio-huiles, la comparaison des résultats entre les différentes études n'est pas immédiate.

Parmi l'éventail des matériaux catalytiques étudiées, il est aujourd'hui bien accepté que la zéolite ZSM-5 sous forme acide (H-ZSM-5) est un catalyseur très performant pour la désoxygénation des bio-huiles, principalement par sa haute sélectivité en la production des hydrocarbures aromatiques<sup>268-275</sup>. Une description de la structure et principales propriétés catalytiques des zéolites, et en particulier de la zéolite ZSM-5 est détaillée dans l'ANNEXE 3.

Gayubo et al.<sup>276-278</sup> ont évalué l'activité de la H-ZSM-5 dans la conversion des certaines molécules oxygénés représentatives des espèces majoritaires transportées par les vapeurs primaires de PF. Ces résultats démontrent que les alcools réagissent par déshydratation dès 250°C pour former des oléfines qui sont converties en alcanes et aromatiques à températures plus élevées. Certaines aldéhydes, par exemple l'acétaldéhyde, polymérisent avant le contact avec le catalyseur. L'acétone est transformée en isobutane à faible température et, puis, converti en oléfines, alcanes et aromatiques avec l'augmentation de la température. En revanche, l'acide acétique réagit pour produire de l'acétone et du CO<sub>2</sub>. Enfin, le phénol manifeste une réactivité très limitée étant partiellement converti en propène et butène à partir de 400°C. Le 2-methoxy-phenol polymérise par effet de la température et est faiblement converti.

Contrairement à la zéolite ZSM5, les études utilisant la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la conversion catalytique des vapeurs de PF sont beaucoup moins nombreuses<sup>279-282</sup>. D'après Mante et al.<sup>283</sup>, la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à des taux de désoxygénation modérés des bio-huiles et à une « de-fonctionnalisation » des vapeurs de PF favorisant la production de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O et coke. Une description de la structure et des principales propriétés catalytiques des alumines est fournie dans l'ANNEXE 3.

### 8.2.2. Influence des paramètres

Afin de simplifier l'évaluation de l'impact de différents paramètres sur les rendements des produits de PF et la composition des bio-huiles, nous distinguerons entre les paramètres intrinsèques du catalyseur, tels que : l'acidité, le rapport Si/Al..., et les paramètres extrinsèques, c'est-à-dire : les conditions opératoires du système.

#### 8.2.2.1. Paramètres intrinsèques au catalyseur

##### Influence de la porosité

La distribution poreuse conditionne l'activité et la sélectivité des catalyseurs, principalement par moyen d'un control stérique de l'accès aux sites actifs des molécules de réactif et par l'inhibition de la formation de certains produits. Jae et al.<sup>270</sup> ont étudié l'influence de la taille de pore sur la sélectivité de différentes zéolites. D'après les auteurs, le rendement en hydrocarbures aromatiques

est maximisé pour les zéolites de taille de pore moyen, dont la ZSM5. En revanche, l'augmentation de la taille des pores produit un accroissement du rendement en coke.

En outre, afin de minimiser les limitations par les transferts massiques au sein du catalyseur et améliorer la diffusion inter-cristalline, divers auteurs<sup>270,271,274,284-287</sup> ont étudié l'influence de l'introduction de mésopores et de la modification de la taille des cristallites. Dans le cas de la ZSM-5, l'introduction de mésopores (aussi appelé hiérarchisation), produit une augmentation du rendement en coke lors de la conversion des vapeurs de PF<sup>288-290</sup>. D'après Hoff et al.<sup>291</sup>, la sélectivité de la zéolite ZSM-5 vers la production de molécules aromatiques désoxygènes peut être accrue en minimisant la présence des zones amorphes dans le réseau poreux de ce catalyseur.

#### Influence de l'acidité, rapport Si/Al (SAR)

La présence de sites acides à la surface du catalyseur est une condition nécessaire pour le craquage des molécules oxygénées présentes dans les vapeurs de PF. Dans le cas de la zéolite HZSM5, les sites acides, principalement de Brönsted, favorisent la déshydratation, la décarbonylation, la décarboxylation, le craquage, l'oligomérisation, l'alkylation, l'isomérisation, la cyclation et l'aromatization des molécules oxygénées à travers d'un mécanisme intermédiaire de type ion carbénium. La diminution de la valeur du rapport SAR entraîne une augmentation du rendement en aromatiques, présentant une production maximale pour une valeur du SAR égale à 30<sup>288,292,293</sup>.

#### Incorporation d'une phase active

Des catalyseurs à propriétés bi-fonctionnelles ont été amplement utilisés dans des procédés à échelle industrielle tels que l'hydrocraquage, ou bien, l'isomérisation d'alcane légers. Dans le cas du craquage catalytique des vapeurs de PF, nombreux auteurs se sont intéressés à l'amélioration des propriétés catalytiques des catalyseurs acides, tels que la zéolite ZSM5, par incorporation d'un cation métallique dans sa structure microporeuse. Ainsi on peut recenser des études utilisant divers éléments métalliques (Co, Fe, Ni, Ce, Ga, Cu, Na, Ga, Pt, Ti, Mo, Zn, Mg, B) avec des résultats prometteurs, notamment dans le cas du Nickel, du Gallium et du Cérium<sup>275,289,294,295</sup>.

Par sa disponibilité, coût et faible toxicité, le fer, généralement sous forme de nanoparticules dispersées sur un support céramique ou carbonée, a été utilisé pour l'élimination des contaminants organiques dans des applications d'épuration d'effluents liquides<sup>296</sup> ou bien pour l'élimination des goudrons produits lors de la gazéification de biomasse<sup>297-301</sup>. L'influence de l'incorporation du fer dans la porosité de la zéolite ZSM5 pour la conversion de vapeurs de PF a été évaluée par divers auteurs<sup>275,302-304</sup>. Globalement, l'addition du fer modifie la sélectivité de la ZSM5, en particulier, la présence de fer favorise la production de mono-aromatiques et diminue celle de poly-aromatiques.

### 8.2.2.2. Influence des paramètres opératoires

#### Impact de la température de catalyse

Globalement, plus la température de catalyse est élevée, plus les rendements en molécules organiques et coke diminuent en faveur de la production de gaz, et en particulier, de CO, CO<sub>2</sub> et

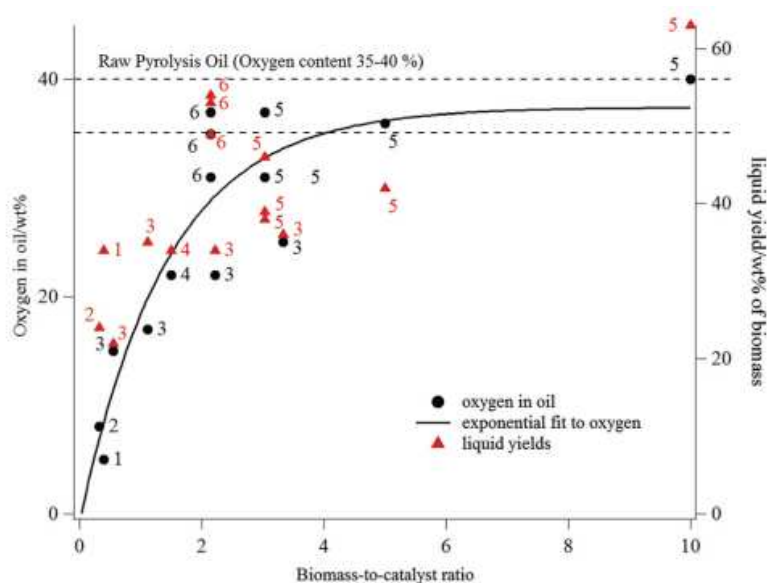
hydrocarbures légers  $C_2-C_5$ <sup>274,305,306</sup>. Dans le cas de la zéolite ZSM5, l'augmentation de la température de catalyse entraîne une modification de la sélectivité du catalyseur. Notamment, on observe une production maximale de hydrocarbures aromatiques à une température de 500°C<sup>274</sup>. En outre, l'augmentation de la température produit une hausse du taux de désoxygénation et une diminution de la masse molaire moyenne de la fraction organique des bio-huiles<sup>305,306</sup>.

#### Impact du rapport entre la quantité de biomasse et la masse du catalyseur

Le rapport entre la masse de réactif (biomasse) et la masse de catalyseur, par la suite appelé B/C, est l'un des paramètres clés de la performance du traitement catalytique.

Pour les systèmes où le catalyseur n'est pas régénéré en continu, la valeur du rapport B/C est représentative du temps d'exposition du catalyseur aux vapeurs de PF. Mukarakate et al.<sup>307</sup>, ont proposé une relation asymptotique entre la valeur du rapport B/C et le taux de désoxygénation des bio-huiles à partir des résultats des différentes études effectuées en présence des HZSM5 (voir Figure 21). D'après les auteurs, la désactivation du catalyseur est notoire pour des valeurs du rapport B/C supérieures à 5.

Figure 21: Impact du rapport B/C sur le taux de désoxygénation et le rendement liquide des bio-huiles catalytiques produites en présence de HZSM5 (adapté de<sup>307</sup>).



Dans les systèmes où la régénération du catalyseur est gérée en continu, il est plus habituel d'utiliser le WHSV (voir ANNEXE 3). Cependant, peu de travaux sur l'influence de ce paramètre sur la performance du catalyseur sont disponibles dans la littérature. Carlson et al.<sup>308</sup> ont étudié l'influence de WHSV, dans une gamme entre 0,1 et 1,7 ( $h^{-1}$ ), sur la conversion catalytique des vapeurs de bois en présence de ZSM5. D'après les auteurs, la diminution du WHSV favorise la sélectivité de ce catalyseur pour la production de molécules aromatiques telles que le toluène et le xylène.

### 8.2.3. Désactivation et régénération d'un catalyseur en la conversion de vapeurs de PF

Etant donné son coût dans les procédés industriels, la désactivation des catalyseurs hétérogènes est un sujet amplement abordée dans la littérature<sup>309-312</sup>. Dans cette section nous nous focaliserons sur les mécanismes à l'origine de la désactivation des catalyseurs hétérogènes utilisés pour la conversion des vapeurs de PF. Ces mécanismes sont :

- L'empoisonnement (« catalyst poisoning »).
- La dégradation thermique, chimique ou mécanique (« catalyst destruction »).
- Le blocage de l'accès aux sites actifs par formation d'un dépôt carboné ou coke (« catalyst Fouling »).

L'empoisonnement consiste dans l'annulation des sites actifs du catalyseur (acides ou basiques) dû à la chimisorption ou la formation de complexes de surface lors de l'interaction entre le catalyseur et certaines molécules dégagées lors de la PF de biomasse, tels que : des éléments électropositifs (EAA), et des éléments électronégatifs (molécules avec des paires d'électrons libres : N, S, CO, CO<sub>2</sub> et eau)<sup>313</sup>. Compte tenu du fait que la majorité des matières inorganiques (compris les EAA) présentes dans la biomasse sont concentrés dans le charbon lors de la réaction de pyrolyse, l'élimination de particules de charbon du flux des vapeurs de PF par couplage d'un filtre à haute température en amont du réacteur catalytique est une solution technique potentiellement envisageable afin de limiter ce type de désactivation irréversible du catalyseur.

La dégradation thermique se produit à travers divers mécanismes, p.ex. la sintérisation, des transitions de phase ou bien, la volatilisation des composants actifs. Un exemple de dégradation chimique est la de-alumination de la charpente des zéolites par exposition à la vapeur d'eau à haute température<sup>314,315</sup>. En outre, l'apparition de gradients de température au sein du catalyseur lors de sa régénération<sup>316</sup> ou bien des phénomènes d'attrition provoqués par le mouvement du catalyseur au sein du système sont deux mécanismes, généralisés pour tous les processus de catalyse hétérogène, qui conduisent à une dégradation mécanique du catalyseur.

La formation d'un dépôt de coke dans l'intérieur des pores, au sein des espaces inter granulaires ou bien à l'extérieur du catalyseur, est la cause principale de désactivation de catalyseurs utilisés pour la conversion de vapeurs de PF. La quantité et la rapidité de formation du coke dépendent fortement de la charge traitée, de la nature du catalyseur et des conditions opératoires. A différence des mécanismes de désactivation exposés précédemment, la désactivation par dépôt de coke est un type de désactivation réversible. En effet, la combustion du coke permet, à priori, de regagner l'activité et sélectivité du catalyseur de son état original. Etant donné que le cokage est le mécanisme de désactivation prépondérant, nous approfondirons certains aspects de ce phénomène dans les paragraphes suivants.

Remarquons que dans un sens strict le terme coke désigne exclusivement les molécules polymériques, généralement des poly aromatiques, formées dans les pores du catalyseur à haute température<sup>317</sup>. Néanmoins dans ce texte nous utiliserons le terme coke pour designer toutes les espèces retenues dans les pores (qu'elles soient ou non poly aromatiques), responsables de la désactivation du catalyseur.

### Composition du coke et cinétique de désactivation

La formation du coke (ou cokage), fait intervenir des nombreuses étapes successives, la plupart d'entre elles étant bi-moléculaires, telles que : la condensation ou bien, le transfert d'hydrogène<sup>311</sup>. De plus, étant donné que le coke est un produit non desorbé, sa formation nécessite non seulement des étapes chimiques mais aussi sa rétention dans la porosité de la zéolithe. En conséquence, ce sont très fréquemment les étapes de transport des intermédiaires du coke dans les pores du catalyseur qui déterminent la cinétique de cokage. En outre, la température de réaction détermine la cinétique de cokage, sa composition et par conséquent son mode de formation. D'après Guisnet et al.<sup>318</sup>, des hautes températures de catalyse conduisent à un coke de nature poly-aromatique indépendamment du réactif utilisé.

Malgré sa relative importance, les mécanismes de formation du coke lors du traitement catalytique des vapeurs de PF sont peu élucidés. Une analyse des études disponibles menées en présence de ZSM5 révèle des mécanismes contradictoires<sup>307,319</sup>. Ces controverses sont probablement liées à la variabilité de la composition et de morphologie des vapeurs de PF ainsi qu'à l'hétérogénéité des conditions opératoires. En outre, l'extrapolation des mécanismes de cokage proposés à partir des études effectuées sur des molécules modèles<sup>320</sup> ou bien, à partir des bio-huiles récupérées après condensation<sup>321</sup>, s'avère inexacte compte tenu de la complexité de la charge réelle qui représente les vapeurs de PF.

Globalement, nous pouvons considérer deux types de mécanismes différents de formation de coke lors du traitement catalytiques des vapeurs de PF.

- 1) La formation du coke thermique à l'extérieur du catalyseur par condensation et polymérisation des molécules de faible (aldéhydes, guaïacols et syringols) et haute masse molaire (oligomères dérivés de décomposition de holocelluloses et lignine).
- 2) La formation du coke catalytique à l'intérieur du système poreux du catalyseur.

Enfin, il est important de remarquer que le coke a une composition complexe qui nécessite une approche multi technique associant des méthodes de détermination de la composition du coke (destructives), aux techniques spectroscopiques et d'adsorption pour la caractérisation du catalyseur coké (non-destructives)<sup>322</sup>.

### Régénération de catalyseurs de PF

La régénération de catalyseur est une opération indispensable dans des installations de craquage catalytique des vapeurs de PF à échelle industrielle. Cette opération, généralement effectuée par oxydation sous flux d'air, permet d'éliminer le coke formé sur la surface externe et interne du catalyseur et récupérer, à priori, les propriétés catalytiques du matériau original. Néanmoins, les conditions opératoires lors de la régénération doivent être optimisées afin de limiter la dégradation du catalyseur et notamment, la température de régénération<sup>290,311,316</sup>.

## 9. Positionnement et objectifs de la thèse

La PF permet de convertir la biomasse lignocellulosique en un vecteur liquide renouvelable, la bio-huile, de fort potentiel pour : la substitution de fiouls lourds dans des applications de combustion, la production de carburants de 2G et le co-raffinage, ou encore, la production de molécules intermédiaires pour la chimie. Cependant, une bio-huile issue d'un procédé de PF conventionnel présente des propriétés physico-chimiques spécifiques qui entravent son utilisation à l'échelle industrielle. Notamment : (a) la présence de particules solides, (b) l'acidité, (c) la forte teneur en oxygène. Diverses méthodes d'amélioration (upgrading) des bio-huiles de PF ont été explorées au cours de 30 dernières années avec des résultats prometteurs. Néanmoins, la plupart de ces études a été faite sur des dispositifs et sous des conditions peu représentatifs de l'échelle industrielle.

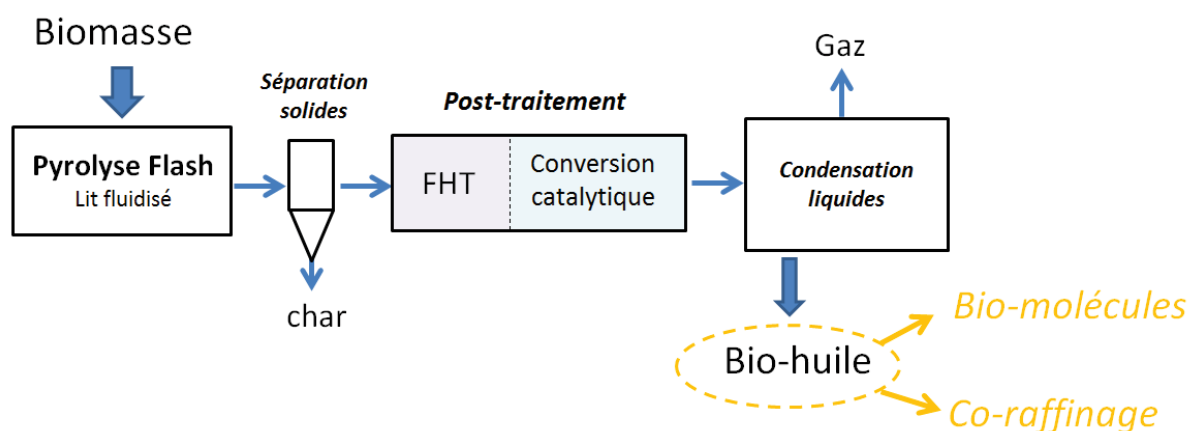
L'objectif global de la thèse est d'améliorer la qualité des bio-huiles produites par PF de biomasse lignocellulosique en vue d'une double valorisation en chimie (biomolécules) et énergie (co-raffinage) des bio-huiles.

La stratégie adoptée a consisté à intégrer un module de post-traitement des vapeurs pyrolytiques à haute température en aval du réacteur de pyrolyse et en amont du condenseur (Figure 22). Le module de post-traitement est constitué :

- d'une unité de filtration à haute température (FHT) qui vise à améliorer la stabilité des bio-huiles par élimination des particules solides ;
- d'un réacteur catalytique à lit fixe qui vise à améliorer la compatibilité des bio-huiles vis-à-vis d'une étape ultérieure de co-raffinage en promouvant la désoxygénation des vapeurs par catalyse hétérogène.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR CATAPULT (Catalyse en pyrolyse pour une co-valorisation de bio-huiles en chimie et carburants) dont l'enjeu global porte sur l'amélioration du bilan économique et environnemental de la double valorisation chimie/énergie des bio-huiles.

Figure 22: Schéma de la stratégie d'amélioration et valorisation des bio-huiles de PF



L'enjeu scientifique global de cette thèse consiste à avancer dans la compréhension des phénomènes qui ont lieu dans l'unité de posttraitement et de mesurer leur impact sur les rendements des principaux produits de pyrolyse et sur la composition des bio-huiles.

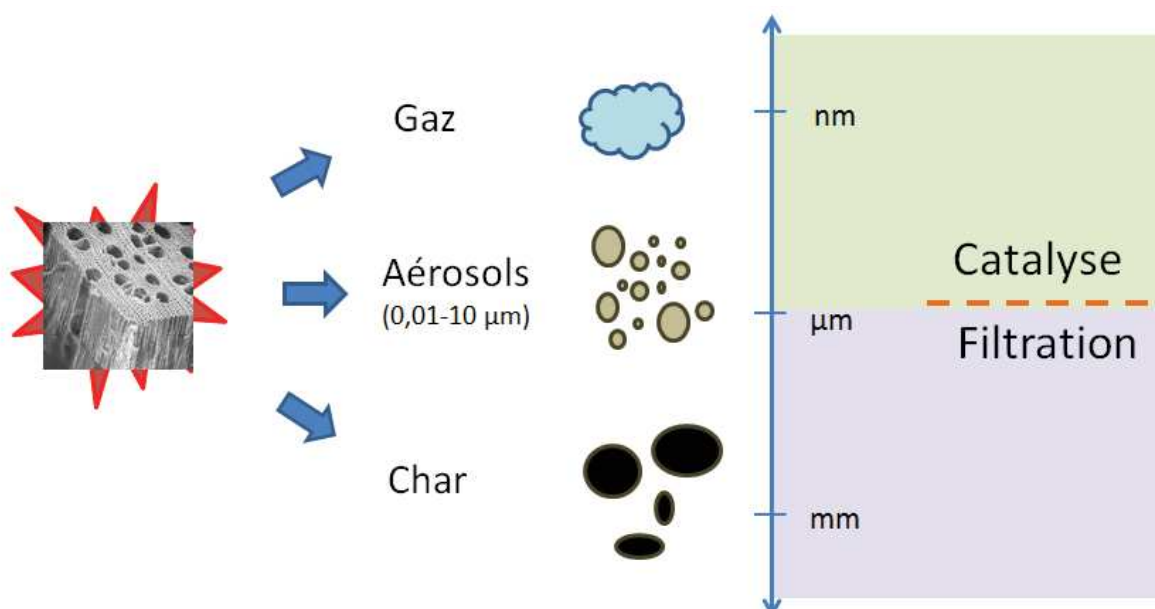
Nos travaux de recherche ont été effectués dans deux dispositifs, à échelle laboratoire et pilote, et sous des conditions opératoires représentatives des unités de PF à échelle industrielle. En parallèle, divers protocoles analytiques ont été développés afin d'établir des indicateurs fiables des effets du post-traitement des vapeurs de PF sur la composition des bio-huiles.

Dans un premier temps, nous avons étudié la nature des réactions secondaires qui se produisent dans l'intérieur de l'unité de FHT au cours de l'opération de filtration. En complément, nous nous sommes intéressés aux mécanismes responsables du colmatage du filtre et à l'impact de la régénération thermique des chandelles filtrantes sur sa perméabilité.

Dans un deuxième temps nous avons mené une étude paramétrique sous des conditions opératoires extrapolables à l'échelle industrielle. Ici l'enjeu scientifique a été notamment de comprendre l'influence de différents paramètres, tels que : le WHSV ou le rapport B/C, sur la performance catalytique d'une zéolite acide, la HMF190.

Enfin, sur la base des résultats obtenus dans l'étude paramétrique, nous avons développé une stratégie de post-traitement adaptée à la complexité (multi composant et multiphasique) des vapeurs de PF (voir Figure 23). Ici l'enjeu scientifique a été notamment d'explorer les possibles synergies résultantes de l'utilisation en cascade de deux matériaux avec des propriétés catalytiques différentes sur les principaux indicateurs, c'est-à-dire : la désoxygénation de la bio-huile, la préservation du rendement organique et la stabilité du catalyseur.

**Figure 23: Schéma conceptuel de la stratégie de posttraitement des vapeurs de PF.**







---

## II - Matériels et méthodes

---



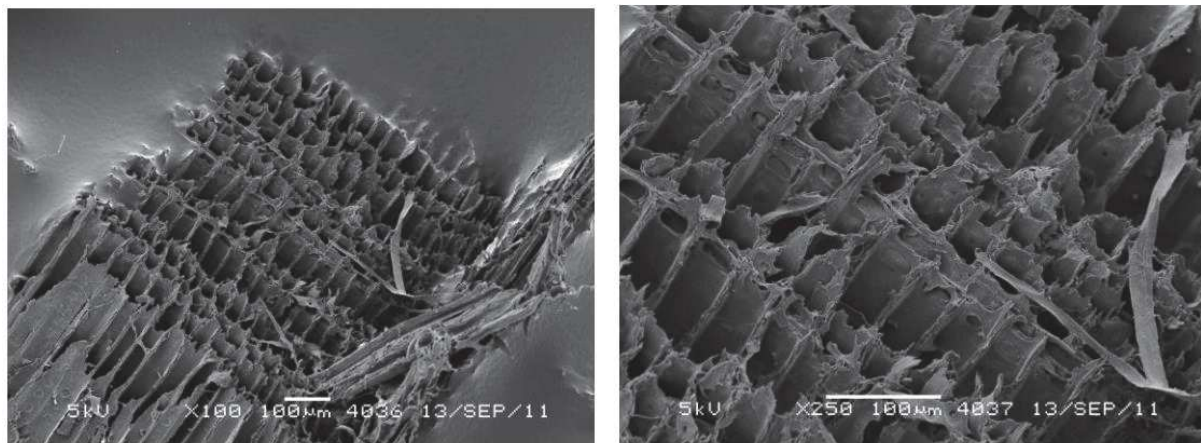
# 1. Caractérisation des Biomasses

## 1.1. Origine et propriétés des biomasses sélectionnées

Deux types de biomasse, le bois de hêtre et les tiges de tournesol, ont été utilisés pour l'ensemble des tests menés dans ces travaux. Le choix de ces biomasses répond à des critères précis que nous détaillerons par la suite. Par ailleurs, nous utiliserons les abréviations BW (« Beech wood ») et SFS (« Sun Flower Stalk ») pour désigner les bois du hêtre et les tiges de tournesol, respectivement.

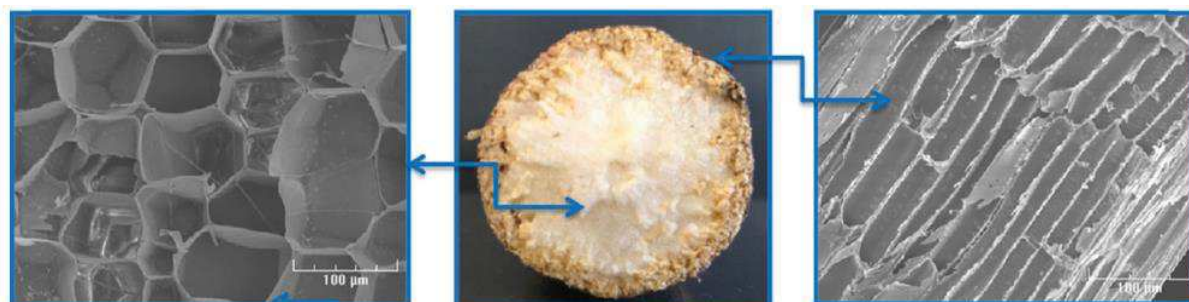
**Le hêtre** (*fagus sylvica*) est une espèce d'arbre à feuillus caduques habituelle de forêts tempérées d'Europe et Asia. Dans nos travaux, la sciure du bois du hêtre décortiqué a été choisie comme biomasse de référence. Il s'agit d'un produit homogène de granulométrie contrôlée, commercialisé par la société Allemagne JRS (GmbH) pour des applications, entre autres, de fumage dans l'industrie alimentaire. La référence du produit utilisé est HBK (750-2000  $\mu\text{m}$ ). Cette essence de bois est généralement utilisée dans le domaine des procédés de conversion thermique pour sa disponibilité, son homogénéité, et la faible teneur en matières inorganiques.

Figure 24: Images SEM d'une particule du hêtre de 1mm (adapté de<sup>143</sup>).



**Le tournesol** (*helianthus annuus*) est une plante annuelle, appartenant à la famille des Astéracées (Composées) cultivé dans des climats tempérés par tout le globe pour la production d'huile alimentaire à partir de ses graines. Dans nos travaux nous avons utilisé une fraction résiduelle de la culture du tournesol principalement composée des tiges en excluant le capitule et les graines. Les tiges sont constituées par une écorce externe de nature lignocellulosique, dont la proportion massique représente le 90% du totale, et une moelle interne poreuse de nature pectique et à faible contenu en hémicelluloses et lignine<sup>323</sup>, dont la proportion massique représente environ le 10% du totale. Contrairement au capitule de la plante dont le haut contenu en pectines favorise sa valorisation alimentaire, les tiges de tournesol n'ont pas actuellement une voie de valorisation de préférence. Des travaux ont porté sur leur possible valorisation pour la production de pulpe papetière<sup>324</sup>, panneaux/biocomposites<sup>325–328</sup>, bioethanol<sup>329</sup> et production de nanocelluloses<sup>330</sup>.

Figure 25: Observation SEM de l'écorce (à droite) et moelle (à gauche) d'une section de 29mm diamètre de tige de tournesol (centre) (adapté de<sup>331</sup>).



Les propriétés physicochimiques de deux biomasses utilisées dans cette étude sont détaillées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Propriétés physique-chimiques de deux biomasses utilisées dans cette étude et protocoles analytiques.

Résultat exprimés en % (wt bs)	Bois du hêtre (BW)	Tiges de tournesol (SFS)	Reference méthode de mesure
Teneur eau <sup>(a)</sup>	7,0 ± 0,04	10,0 ± 0,07	AFNOR XP CEN/TS 14774-2
Teneur volatiles	82,6 ± 0,45	72,4 ± 0,6	AFNOR XP CEN/TS 15148
Teneur cendres	0,90 ± 0,01	8,90 ± 0,03	AFNOR XP CEN/TS 14775
Carbone fixe <sup>(b)</sup>	16,5 ± 0,24	18,7 ± 0,52	Calculé par différence <sup>(a)</sup>
Analyse élémentaire			AFNOR XP CEN/TS 15104
C	51,3 ± 0,01	43,3 ± 0,09	
H	6,00 ± 0,07	5,73 ± 0,02	
N	0,07 ± 0,02	0,48 ± 0,04	
O <sup>(c)</sup>	41,7 ± 0,05	34,6 ± 0,15	
Dosage Inorganiques			Méthode de dosage 3 étapes <sup>332</sup>
SiO <sub>2</sub>	< LD (0,154)	1,49 ± 0,01	
K <sub>2</sub> O	0,11 ± 0,02	0,90 ± 0,07	
CaO	0,22 ± 0,02	1,42 ± 0,25	
MgO	0,04 ± 0,005	0,45 ± 0,08	
Na <sub>2</sub> O	< LQ (0,012)	0,14 ± 0,02	
Total Inorg. quantifiés	0,38	4,40	

(a) % base brute (b) %carbone fixe= 100-%volatiles-%cendres. (c) calculé par différence et corrigé par rapport %cendres. LD=Limite de detection. LQ=limite de quantification.

La quantification des éléments inorganiques majoritaires dans les particules de bois et charbon a été effectuée par l'unité de service Analyses du CIRAD (US49) suivant une méthode constituée de trois étapes:

- 1) calcination de l'échantillon dans un four à moufle en présence de dioxygène ;
- 2) minéralisation de cendres (constituées des oxydes des éléments inorganiques) par dissolution dans un réactif approprié ;
- 3) dosage des éléments inorganiques contenus dans le minéralisât par ICP-AES.

Une description plus complète du protocole analytique a été effectué dans des travaux de recherche précédents<sup>332</sup>. Rappelons que l'abréviation EAA+Si désigne les éléments alcalins (Potassium, Sodium), alcalinoterreux (Calcium, Magnésium), plus le Silicium, analysés et quantifiés par la méthode ICP-AES.

Il est important de remarquer que bien que les EAA+Si quantifiés par la méthode ICP-AES correspondent aux éléments inorganiques majoritaires présents dans les deux biomasses, diverses études<sup>54</sup> ont démontré que des traces d'autres éléments peuvent aussi être présentes dans ces biomasse, p.ex. : le Phosphore dans le cas du hêtre et, le Clore, Aluminium, Phosphore, Fer et Soufre dans le cas des tiges de tournesol.

La distribution de EAA+Si déterminée par ICP-AES pour le bois du hêtre ( $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SiO}_2 > \text{Na}^+$ ) est en ligne avec des études précédentes<sup>332-335</sup> mais diverge de celle déterminée par Vassilev et al.<sup>54</sup> ( $\text{Ca}^{2+} > \text{Si}^{+4} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{P} > \text{Na}^+$ ). Malgré cette divergence, constatons que dans le deux cas le cation  $\text{Ca}^{2+}$  est l'élément majoritaire.

La distribution de EAA+Si obtenue dans le cas des tiges de tournesol ( $\text{SiO}_2 > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ ) révèle une forte teneur en Silice et Calcium. Nos résultats divergent de la distribution déterminée par le groupe de Varhegy et al.<sup>336</sup> ( $\text{SiO}_2 > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ ). Cette divergence peut être expliquée par la composition hétérogène des tiges de tournesol ou par des autres facteurs (chapitre 1, section 1.2).

En résumé, le SFS présente une teneur en matières inorganiques beaucoup plus élevée que celle du bois du hêtre. Malgré cette différence, nous constatons les mêmes éléments majoritaires dans les deux biomasses, soit : le Calcium, le Silicium et le Potassium. Dans le cas du tournesol, la forte présence de Calcium et Silicium est due au rôle de ces éléments en la stabilité structurale de la plante par cristallisation des silicates et oxalates<sup>54</sup>.

## 1.2. Répartition des constituants majoritaires : le dosage de Van Soest

La méthode de Van Soest<sup>337</sup> est amplement utilisée pour la détermination des constituants pariétaux de végétaux. Cette technique est généralement utilisée pour la détermination des valeurs nutritives des fourrages, dans le cas des produits de compostage ou des diverses litières à usage agronomique.

L'échantillon est successivement soumis à l'action d'un solvant neutre puis d'un solvant acide et finalement à l'action de l'acide sulfurique concentré dans des conditions standards censées solubiliser des produits assimilés aux diverses composantes pariétales. Des pertes de masses calculées pour chaque étape sont utilisées pour la détermination des rendements en cellulose, hémicelluloses, lignine et de la fraction autres. Les formules utilisées pour le calcul des rendements sont détaillées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Définitions et calculs du dosage par la méthode de Van Soest.

<i>Définitions</i>	
Résidu insoluble au détergent neutre	NDF
Résidu insoluble au détergent acide	ADF
Résidu insoluble à l'acide sulfurique	ADL
Cendres	Cendres
<i>Calcul rendements wt % (bs)</i>	
Rendement en cellulose	ADF-ADL
Rendement en hémicellulose	NDF-ADF
Rendement en lignine	ADL-Cendres
Rendement en autres	100-NDF-ADF-ADL-Cendres

Les résultats du dosage des Van Soest sont illustrés dans le Tableau 10. Ces résultats indiquent des différences significatives de la composition des deux biomasses. Les tiges de tournesol présentent des valeurs inférieures de cellulose, hémicelluloses et lignine par rapport au bois du hêtre. En revanche, le rendement de la fraction « autres » pour les tiges de tournesol est bien supérieur que dans le cas du hêtre. En général, une valeur élevée de la fraction « autres » est attribuée à une forte teneur en extractibles, tels que : des polysaccharides solubles (pectines, l'amidon et les fructanes), des acides organiques, des protéines structurales ou des lipides<sup>338</sup>. Dans le cas des tiges de tournesol, la forte teneur en Azote élémentaire confirme la présence des protéines, concentrées dans la matière moelle de l'intérieur des tiges. En outre, des interactions entre les protéines azotées et les extraits de lignine peuvent expliquer la faible teneur en lignine<sup>339</sup>.

**Tableau 10 : Proportions des polymères constituant de la biomasse par la méthode Van Soest.**

Résultats dosage %(wt bs)	Bois hêtre	Tiges tournesol
Matière sèche <sup>(a)</sup>	93,9 ± 0,0	91,6 ± 0,0
Teneur en cendres	0,80 ± 0,1	7,2 ± 0,2
Cellulose	50,9 ± 1,2	40,8 ± 0,1
Hémicelluloses	23,8 ± 0,8	17,2 ± 0,3
Lignine	14,2 ± 0,8	7,2 ± 0,4
Autres <sup>(b)</sup>	10,3	27,5

<sup>(a)</sup>% base brute. <sup>(b)</sup>Calculé par différence (cendres non incluses)

En accord avec des travaux du groupe de D. Meier<sup>334</sup>, nos résultats indiquent que le bois du hêtre est constitué approximativement d'un 70 %(wt bs) d'holocelluloses. D'après le groupe de Meier, la distribution monomérique d'holocelluloses est constituée par un 50%(wt bs) de glucose, 18%(wt bs) de xylose et des traces <2%(wt bs) des autres oses telles que : mannose, galactose, arabinose, rhamnose, cellobiose et l'acide 4-O-méthyl-glucuronique. Le contenu en lignine obtenu par la méthode Van Soest dans notre étude est légèrement inférieur à ce déterminé par la méthode Klason qui résulte d'environ 20%(wt bs). L'écart obtenu de la teneur en lignine peut être expliqué par les différences entre les méthodes d'analyse Klason et Van Soest<sup>340</sup>. Des extractions par la méthode Soxhlet conduites par le même groupe<sup>334</sup> ont conduit à un rendement de 2.4%(wt bs) en extractibles qui, dans notre cas, s'engloberait dans le 10%(wt bs) correspondant à la fraction autres.

Contrairement au hêtre, le nombre d'études disponibles détaillant les propriétés physiques chimiques des tiges de tournesol est limité. Dans ce cas, la présence de deux fractions : écorce et moelle, complique l'interprétation des résultats. Dans une étude menée par Rigal et al.<sup>323</sup>, les auteurs ont déterminé la composition pour chaque fraction par moyen d'une séparation mécanique des fractions après broyage. Les résultats de cette étude confirment (1) la nature lignocellulosique de l'écorce, avec une forte teneur en holocelluloses dans des proportions similaires à celle des tiges de maïs et, (2) une composition atypique de la moelle, avec une teneur élevée en pectines et une faible présence de hémicelluloses et lignine. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés physico-chimiques du mélange sans séparation préalable. Nos résultats, en ligne avec ceux du groupe de Stahl et al.<sup>341</sup>, ont montré une composition moyenne constituée par un 60%(wt bs) des holocelluloses et un 20%(wt bs) d'extractives. D'après les résultats du groupe de Stahl et al., la distribution monomérique serait constituée par un 35-40%(wt bs) de glucose et un 15-20%(wt bs) de xylose, avec des traces <2%(wt bs) des autres oses tels que mannose, galactose et arabinose.

### 1.3. Conditionnement de la biomasse

Notons que dans l'ensemble des campagnes expérimentales menées dans cette étude, aucun traitement de séchage n'a été appliqué aux biomasses utilisées car celles-ci ont été fournies pré-séchées. Le contrôle de la température de stockage a permis de maintenir l'humidité de la biomasse entre 5 et 10%.

Un total de trois distributions granulométriques ont été utilisées pour l'ensemble des tests. Ces distributions granulométriques correspondent avec :

- La sciure du hêtre HBK (750-2000  $\mu\text{m}$ ) commerciale déjà tamisée.
- Un broyage fin de la sciure du hêtre HBK avec une grille de 500 $\mu\text{m}$  d'ouverture, sans tamisage.
- Un broyage des tiges de tournesol avec une grille de 2 mm d'ouverture, sans tamisage.

Tous les traitements de réduction de taille ont été conduits avec un broyeur à couteau type RETSCH SM100. Les valeurs des diamètres caractéristiques déterminés par granulométrie laser en voie sèche pour les trois distributions sont détaillées dans le Tableau 11.

**Tableau 11 : Diamètres caractéristiques et nomenclature pour les différentes distributions granulométriques. Tous les résultats sont exprimés en  $\mu\text{m}$ .**

référence	hêtre HBK (750-2000)	Hêtre HBK broyé	Tiges de tournesol broyé
nomenclature	BW (750-2000)	BW (<500)	SFS (<2000)
Dx(10)	500 $\pm$ 160	35 $\pm$ 1	450 $\pm$ 110
Dx(50)	1600 $\pm$ 230	300 $\pm$ 5	1290 $\pm$ 50
Dx(90)	2570 $\pm$ 110	590 $\pm$ 25	2380 $\pm$ 50
D[4,3]	1600 $\pm$ 200	309 $\pm$ 8	1360 $\pm$ 50

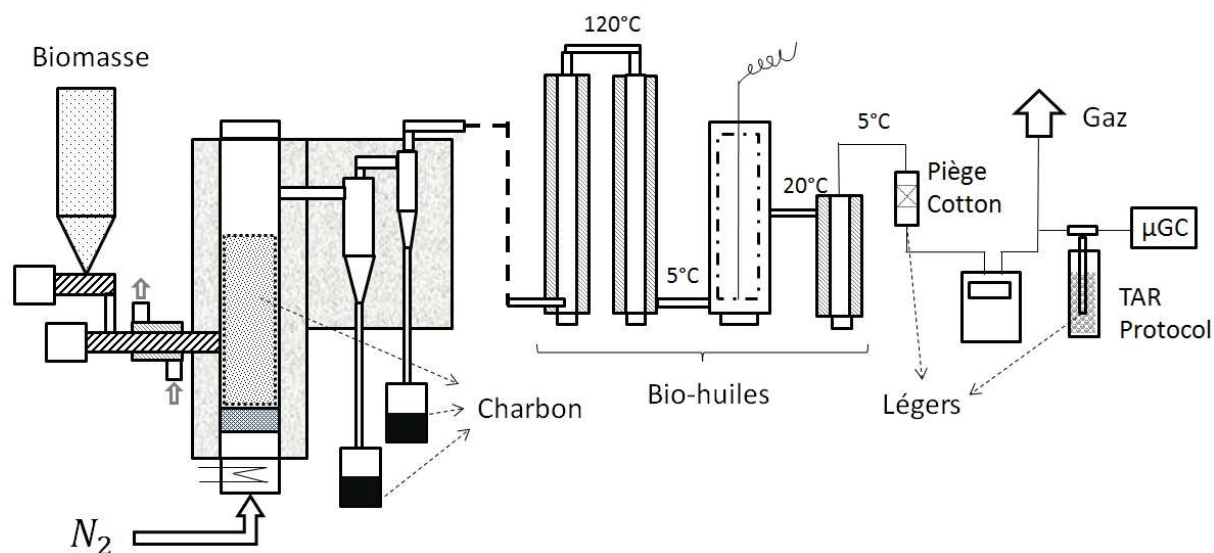
## 2. Réacteurs de pyrolyse Flash

Dans cette section nous présentons les deux dispositifs expérimentaux à échelle pilote et laboratoire utilisés au cours de travaux de thèse. Par leur conception identique, ces deux procédés de pyrolyse à lit fluidisé constituent des dispositifs équivalents avec un facteur d'échelle de 1:10. Ainsi, sur la base de ces deux procédés déjà existants au CIRAD, nous avons conçu et développé deux unités de posttraitement, une pour chaque échelle, afin de pouvoir mener les différentes campagnes expérimentales sur la filtration à haute température et le traitement catalytique des vapeurs de pyrolyse. En outre, des modifications ont été effectuées afin d'améliorer l'isolation thermique, l'acquisition de données, le système d'alimentation de biomasse ou bien, le système de condensation des vapeurs.

### 2.1. Dispositif original à l'échelle pilote

Le réacteur de pyrolyse flash sur lit fluidisé (PYROLIZ) a été développé au CIRAD dans le cadre du projet ANR/Precond<sup>d</sup>. Ce réacteur, permet la conversion en continu de la biomasse dans une gamme des débits de 0.5 à 2 kg/h. Par sa conception, il permet de récupérer tous les produits de la pyrolyse, de déterminer leurs rendements et de les caractériser. Une description détaillée a été incluse dans des travaux de recherche précédents<sup>332</sup>. Un schéma du dispositif est détaillé dans Figure 26. Nous exposons par la suite les différentes parties qui constituent le dispositif et les modifications apportées.

Figure 26: Schéma général du procédé de pyrolyse flash à l'échelle pilote sous la configuration de double cyclone. A titre indicatif nous avons inclus les températures de sortie de vapeurs de chaque étage de la chaîne de condensation étagée.



<sup>d</sup> Projet sur le pré-conditionnement de la biomasse par pyrolyse rapide destiné à une production de biocombustibles ou de biocarburants. Projet : ANR-05-PNRB-04. Participants: Aston University, ATANOR, CEA, CIRAD, CNRS-LRGP, EDF, IFP, TOTAL et l'UTC.



**Alimentation de la biomasse :** la biomasse stockée dans une trémie conique de 60L est alimentée au réacteur par un système de double vis sans fin. Une première vis, dont la vitesse de rotation peut être ajustée, assure un dosage précis et continu. Une deuxième vis, plus rapide, assure l'introduction de la biomasse dans le réacteur.

**Réacteur a lit fluidisé :** Il s'agit d'un tube cylindrique ( $D_i=80\text{mm}$ ) en acier réfractaire 310 AISI et une hauteur effective (fritte-sortie) de 502mm, chauffé à ses parois par trois résistances contrôlées indépendamment. Le fritté, placé à sa base, assure la distribution homogène du gaz vecteur et supporte le lit d'agent fluidisant. L'entrée de la biomasse est située à 120mm au-dessus du fritté à mi-hauteur du lit de sable. Du sable de Fontainebleau est utilisé comme agent fluidisant après tamisage à une granulométrie de 600-700 $\mu\text{m}$ . Un flux continu d'azote préchauffé assure la fluidisation du lit. Plusieurs thermocouples permettent un suivi en continu de la température dans différents points du réacteur. Notamment, dans la base du lit, dans le lit à la hauteur de l'entrée de biomasse et dans la zone de dégagement.

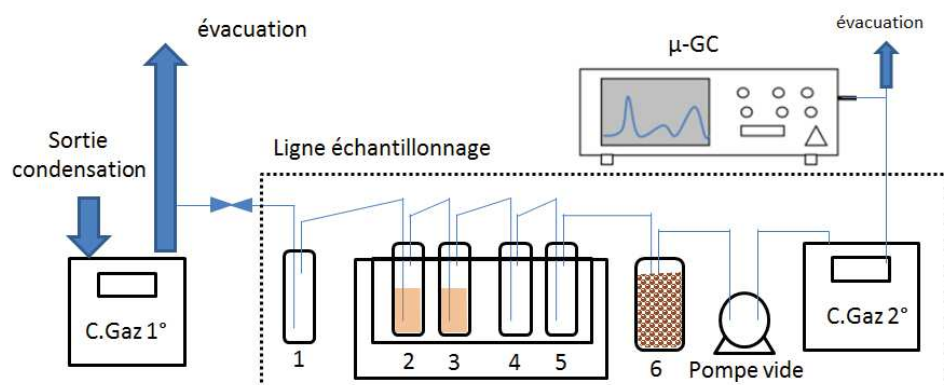
**Séparation des particules solides :** Sous la configuration de référence, les particules de charbon (et un peu du sable) transportées hors du réacteur sont séparées du flux des gaz et des vapeurs de pyrolyse au moyen de deux cyclones associés en série maintenus entre 410 et 450°C. Le premier cyclone présente un diamètre de coupure entre 5 et 8  $\mu\text{m}$  tandis que le pour le deuxième cyclone est de 3 et 5  $\mu\text{m}$ . L'ensemble est calorifugé.

**Système de condensation :** Le système de condensation est composé de quatre étages consécutifs et d'un filtre à coton.

- 1<sup>er</sup> étage : constitué par un échangeur double enveloppe refroidie en co-courant par un flux d'air (20-40°C).
- 2<sup>ème</sup> étage : constitué par un échangeur double enveloppe refroidie en contre-courant avec un mélange eau-éthylène glycol à une température entre 3-7°C.
- 3<sup>ème</sup> étage : constitué par un électro-filtre type tube concentrique alimenté par un générateur de tension de 30kV.
- 4<sup>ème</sup> étage : constitué par un échangeur à double enveloppe refroidie en contre-courant avec un mélange eau-éthylène glycol à une température d'environ 3°C.

Enfin, une **ligne d'échantillonnage** est utilisée pour la condensation des espèces très légères et le nettoyage des gaz avant l'analyse par  $\mu\text{-GC}$ . La configuration de la ligne d'échantillonnage de gaz est représentée dans la Figure 27. L'échantillonnage des gaz est réalisé après la condensation des vapeurs de pyrolyse et avant l'évacuation des produits gazeux. Afin de ne pas perturber la mesure du compteur volumique de gaz placé juste avant l'évacuation des gaz, le piquage de la ligne d'échantillonnage a été réalisé à la sortie du compteur. Le protocole d'échantillonnage a été adapté à partir du Tar Protocol<sup>342</sup> utilisé pour l'échantillonnage des goudrons de gazéification. Dans notre cas, la concentration des impuretés (goudrons et particules de char) dans le gaz prélevé est faible, mais, les gaz emportent malgré tout une concentration non négligeable de molécules très volatiles telles que l'eau. Nous avons simplifié le protocole initial afin d'éviter les problèmes récurrents de blocage de la ligne due à la formation d'un bouchon de glace dans les plongeurs à fritté en quartz. Étant donné la faible teneur en impuretés du gaz, nous avons pu fixer un débit régulier d'échantillonnage égal au 20%(vol) du débit de gaz principal.

Figure 27: Schéma de la ligne d'échantillonnage utilisée à échelle pilote.



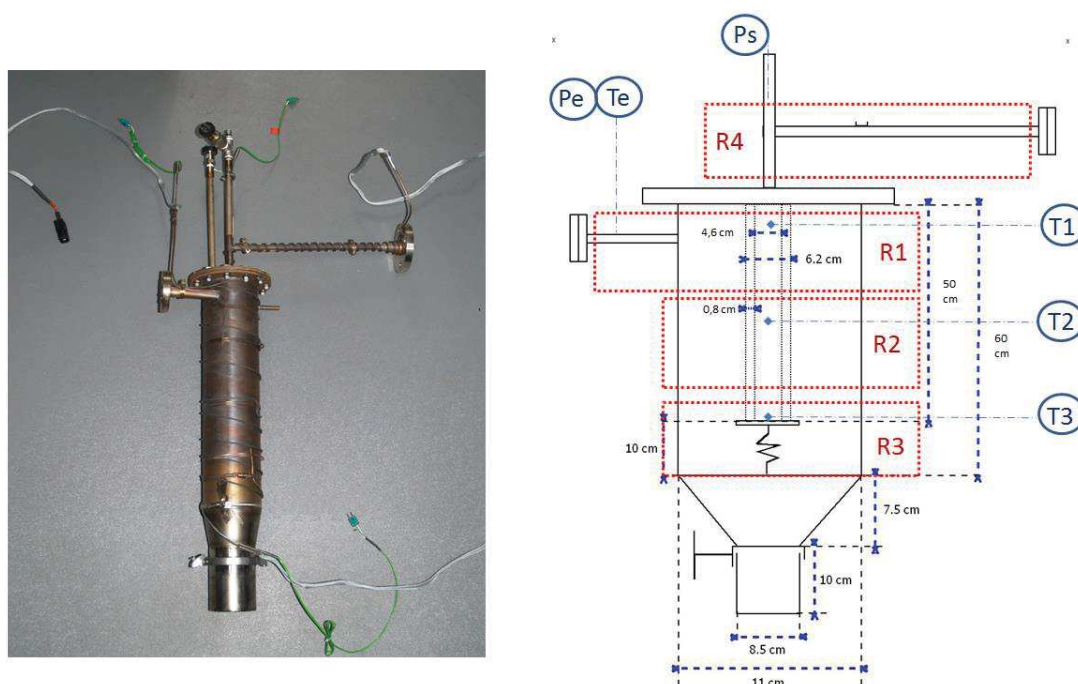
Légende : C.gaz1°= compteur de gaz primaire, C.Gaz 2°= compteur de gaz secondaire, 1= flacon vide, 2,3= flacon avec Isopropanol, 4= flacon vide, 5= flacon vide, 6= flacon rempli de Silica-Gel.

### 2.1.1. Intégration du module de postraitemment dans le système.

Afin d'améliorer l'efficacité de la séparation des particules solides du système original constitué par deux cyclones en série, nous avons conçu et développé un module de FHT. Le module de FHT a été placé à la sortie du premier cyclone en substitution du deuxième cyclone. Le principe du fonctionnement est simple, il s'agit d'un carter qui héberge une chandelle filtrante céramique de forme cylindrique, creuse et ouverte dans ses deux extrémités (voir section 2.3). Les vapeurs de pyrolyse arrivant à l'intérieur du module sont forcées à traverser la surface du filtre pour atteindre la sortie. Un ressort placé dans la partie inférieure permet de maintenir la chandelle en place, assurer l'étanchéité et isoler la chandelle céramique de la dilatation thermique du carter. Un schéma détaillé est illustré dans la Figure 28.

Les paramètres opératoires caractéristiques du FHT sont détaillés dans la section 2.3. Afin d'éviter l'apparition de gradients dans la distribution axiale et radiale de la température dans le module, trois résistances ont été installées en contact avec la paroi externe du carter permettant un contrôle sectorisé de la température. L'homogénéité de la température dans l'intérieur du module a été vérifiée après l'installation de thermocouples dans plusieurs points critiques, tels que : à l'entrée du module, à plusieurs hauteurs dans l'axe longitudinale du filtre et, dans l'espace l'intérieur du carter. Une fois confirmée la distribution homogène de la température dans le FHT, nous avons enregistré pour l'ensemble des tests de filtration la mesure de la température à l'entrée du module ( $T_e$ ) et dans un point intermédiaire de l'axe longitudinale ( $T_2$ ). Enfin, la perte de charge générée à travers le filtre a été déterminée par la mesure de deux capteurs situés à l'entrée et à la sortie du module.

Figure 28: Photographie (gauche) et schéma (droite) de l'unité de FHT à échelle pilote. Constatons que la photographie du module a été prise juste après fabrication du module et n'incorpore pas les modifications qui ont été effectués dans le système de chauffage et contrôle de la température.



### 2.1.2. Protocole expérimental

**Montage du dispositif :** le montage du dispositif s'effectue la veille du jour du test. Le lit de sable est introduit avant de fermer le réacteur. Ensuite, on procède à l'assemblage des différents éléments (cyclone, FHT, condenseurs) et au branchement des connexions électriques et des signaux. Une attention spéciale doit être dédiée au nettoyage de la pièce située à l'entrée de la chaîne de condensation.

**Déroulement du test :** Une fois le système assemblé, on effectue un test de fuite. La période de préchauffage du système est d'environ 3 heures. Cet intervalle de temps est utilisé pour le montage de la ligne d'échantillonnage et la charge de la biomasse brute dans le système d'alimentation. Avant l'introduction de la biomasse la concentration de l'oxygène mesurée par la  $\mu$ -GC doit être inférieure au 1%vol. Au cours du test il est nécessaire de nettoyer régulièrement les cyclones.

**Démontage du dispositif :** Le démontage du système se réalise le lendemain du jour du test généralement. Cependant, il est recommandable de procéder à la récupération des produits liquides le jour même du test. Afin d'éviter la combustion du charbon accumulé dans le réacteur ou sur le FHT, la récupération des produits doit s'effectuer à partir du moment où la température du réacteur est inférieure à la température de combustion du charbon, soit 70°C. Lors du démontage, chaque réceptacle est pesé sur une balance afin de calculer les masses de charbon et liquides produites. La masse de charbon accumulé sur le FHT a été mesurée par pesée différentielle de la chandelle filtrante avant et après le test.

### 2.1.3. Définitions et bilans de matière.

Les définitions des produits de pyrolyse (gaz/liquides/solides) utilisées dans le dispositif à l'échelle pilote sont détaillées dans Tableau 12. Tous les rendements sont calculés à partir des masses des produits rapportées à la masse de biomasse utilisée pour chaque test (donc exprimés sur base brute). A l'exception de la masse des gaz, le reste des masses ont été déterminées par pesée différentielle des réceptacles, avant et après chaque test. La méthode de calcul de la masse de gaz est exposée dans la section 4.2.

**Tableau 12 : Définitions des produits de pyrolyse à échelle pilote.**

produits		Masses (g)		définition
Gaz	Gaz	$m_{\text{gaz}}$	$m_{\text{CO}_2}$	Déterminée à partir des résultats de l'analyse $\mu\text{GC}$
			$m_{\text{CO}}$	
			$m_{\text{H}_2}$	
			$m_{\text{CH}_4}$	
			$m_{\text{C}_2}$	
Liquides	Bio-huile	$m_{\text{bio-huile}}$	$m_{\text{F1}}$	Masse récupérée dans le flacon du premier étage de condensation
			$m_{\text{F2}}$	Masse récupérée dans le flacon du deuxième étage de condensation
			$m_{\text{F3}}$	Masse récupérée dans le flacon du troisième étage de condensation
			$m_{\text{F4}}$	Masse récupérée dans le flacon du quatrième étage de condensation
	Légers	$m_{\text{légers}}$	$m_{\text{filtre coton}}$	Calculé comme la somme du gain de masse du filtre à coton plus le gain de masse de la ligne d'échantillonnage extrapolée au volume de gaz mesure dans le compteur de gaz principal.
			$m_{\text{ligne-échantillonnage}}$	
Solides	Char	$m_{\text{char}}$	$m_{\text{char-reacteur}}$	Masse du charbon accumulé dans le lit fluidisé
			$m_{\text{char-cyclone}}$	Masse du charbon récupérée des cyclones
			$m_{\text{char-FHT}}$	Masse du charbon accumule en surface du FHT

Le rendement total en liquides a été divisé en trois composants : molécules organiques, eau et produit légers. Les équations utilisées pour le calcul des rendements des différents produits à l'échelle pilote sont détaillées dans le Tableau 13.

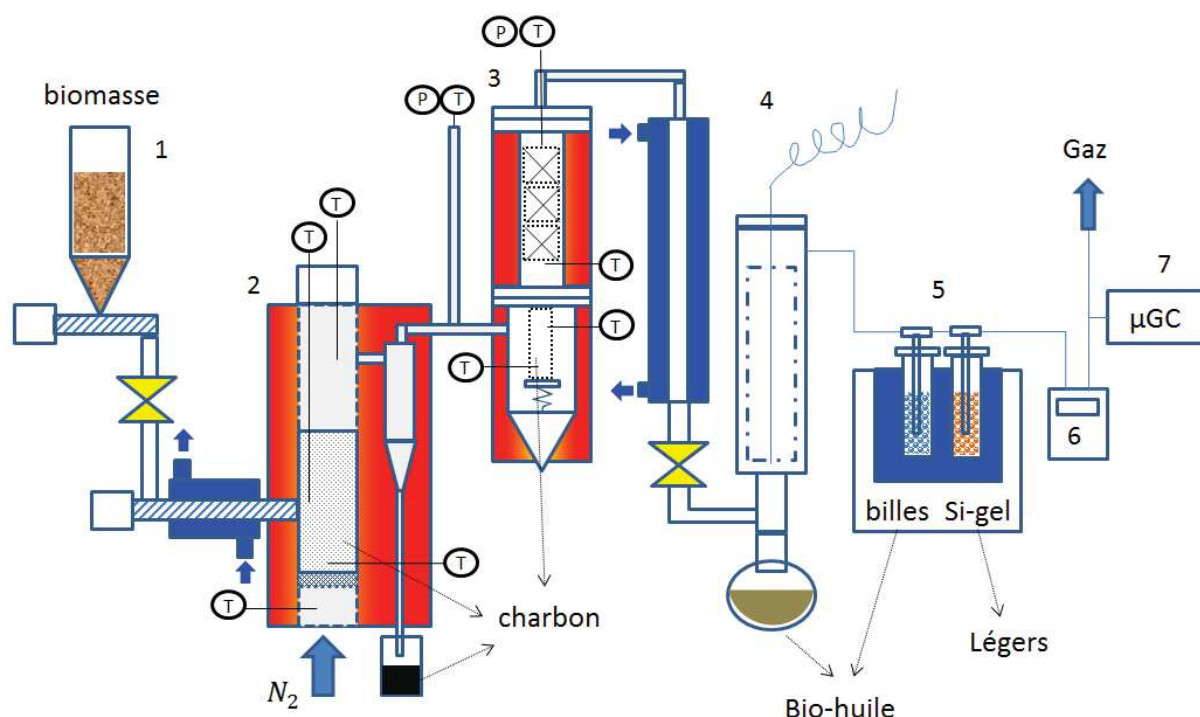
**Tableau 13 : Calcul des rendements des produits de pyrolyse à échelle pilote.**

produits		Equation rendement
gaz	Gaz	$R_{gaz} = \frac{m_{gaz}}{m_{biomasse\ (bh)}} * 100$
Liquide	Bio-huile	organique $R_{organique} = \frac{m_{bio-huile} - m_{eau}}{m_{biomasse\ (bh)}} * 100$
		eau $R_{eau} = \frac{m_{eau-F1} + m_{eau-F2} + m_{eau-F3} + m_{eau-F4}}{m_{biomasse\ (bh)}} * 100$
	Légers	$R_{légers} = \frac{m_{légers}}{m_{biomasse\ (bh)}} * 100$
Solide	Char	$R_{solides} = \frac{m_{char-reacteur} + m_{char-Cyclone} + m_{char-FHT}}{m_{biomasse\ (bh)}} * 100$

## 2.2. Dispositif à l'échelle laboratoire

Un deuxième procédé de pyrolyse flash à lit fluidisé a été utilisé à l'échelle laboratoire. Ce réacteur est un modèle réduit approximativement 1/10 du réacteur utilisé à échelle pilote qui a permis de mener plusieurs campagnes expérimentales tout en réduisant la charge de travail associé à la conduite des tests. Nous exposons par la suite les différentes parties qui constituent ce dispositif expérimental représenté sur la Figure 29.

Figure 29: Schéma du dispositif de pyrolyse flash a échelle laboratoire après intégration du module de postraitement. La nomenclature correspond avec : 1, Alimentation biomasse ; 2, réacteur de PF ; 3, module de postraitement ; 4 et 5, système de condensation ; 6, compteur gaz ; 7, analyseur gaz.



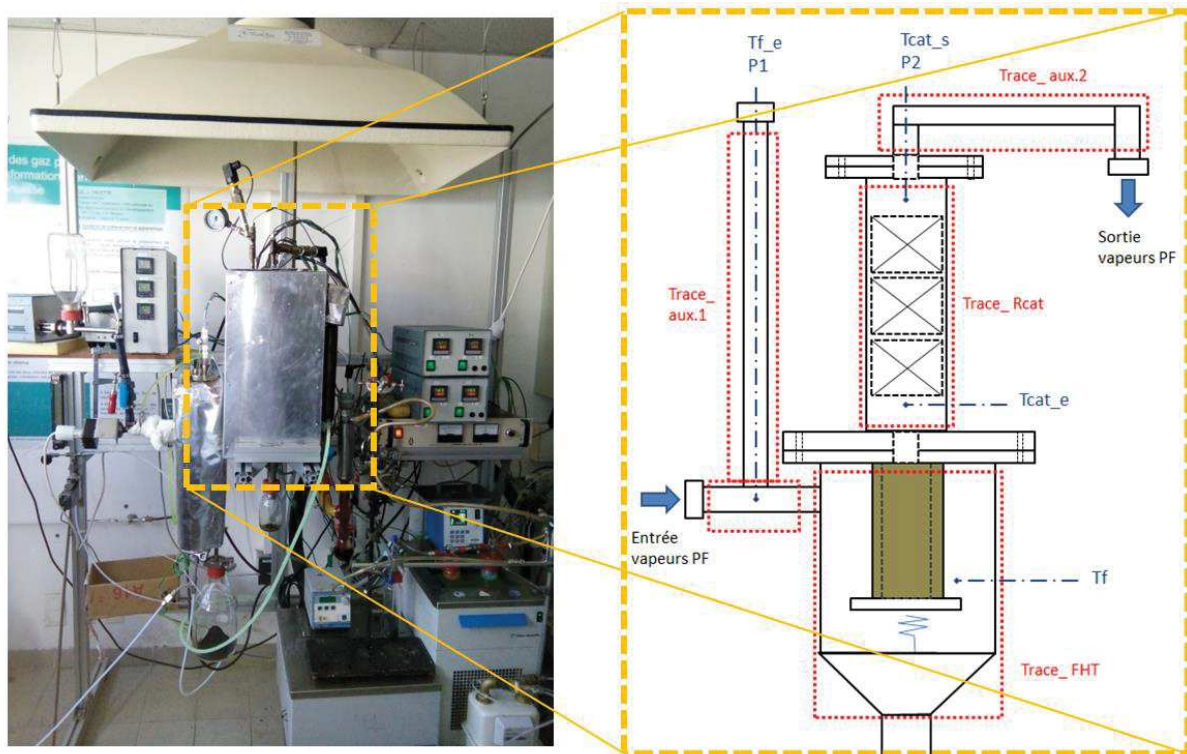
**Alimentation de biomasse :** Sur le même principe que pour le réacteur à échelle pilote nous avons conçu un système d'alimentation de la biomasse en continu constitué par deux vis sans fin et un réservoir de biomasse. La première vis est actionnée par un moteur à vitesse réglable qui produit un débit de biomasse continu de 50 g/h à 250g/h. Une deuxième vis, plus rapide, introduit la biomasse dans le réacteur de pyrolyse. Un échangeur de double enveloppe situé autour de la deuxième vis évite toute réaction au cours du transfert de la biomasse dans l'intérieur de la vis. En plus, un faible débit de gaz vecteur, dérivé du flux principal, est envoyé à travers de la vis afin d'éviter une remontée des vapeurs de pyrolyse dans le système de alimentation.

**Le réacteur à lit fluidise :** Sur le même principe que le réacteur à échelle pilote, le réacteur à lit fluidisé (Di=40mm et H= 250mm) est balayé par un débit constant d'azote (débitmètre Brooks 5850s) préchauffé à 500°C. Une charge de 190g de sable de fontainebleau (400μm<Dp<500μm) est utilisée comme agent fluidisant. L'entrée de la biomasse est située à 120mm au-dessus du fritté à mi-hauteur du lit de sable. Trois thermocouples permettent un suivi en continu de la température à : (1) la base du lit de sable, (2) à l'entrée de la biomasse et, (3) à la sortie du réacteur.



Un module de postraitement intégrant une unité de FHT et un réacteur catalytique a été conçu et couplé à la sortie du cyclone (Figure 29). Le principe de fonctionnement du FHT est identique à celui du module FHT utilisé à échelle pilote. Les dimensions et les paramètres opératoires caractéristiques de l'unité de filtration sont exposés dans la section 2.3. A différence de l'échelle pilote, un réacteur catalytique à lit fixe ( $D_i=40$  mm,  $L=250$  mm) a été intégré à la sortie du FHT. Trois paniers métalliques (maille inox 1 mm) ont été utilisés pour distribuer le catalyseur dans le réacteur, résultant en un volume de charge de catalyseur maximal approximé d'un quart de litre. Le module est chauffé par deux résistances principales contrôlées indépendamment ce qui permet d'opérer les deux éléments, FHT et réacteur catalytique, à différentes températures. Plusieurs thermocouples ont été installés permettant la mesure de la température à différents points, notamment : à l'entrée du FHT, dans le carter du FHT et, à l'entrée et à la sortie du lit catalytique.

Figure 30 : photographie du banc d'essais à échelle laboratoire (gauche) et, Schéma de l'unité de postraitement (droite).



**Le système de condensation :** A la sortie du module de postraitement, les vapeurs de pyrolyse sont condensées dans un système constitué par :

- Un étage principal de condensation qui compte avec (a) un échangeur à double enveloppe refroidie à contre-courant par un mélange d'eau-éthylène glycol à 3°C et, (b) un électro-filtre en verre type tube concentrique constitué lui, par une anode collecteur branche à la masse et une cathode branchée à un générateur de tension de 30kV.
- Un étage secondaire constitué de deux plongeurs placés dans un bain à 3°C. Le premier plongeur, rempli des villes de verre, est utilisé pour piéger les vapeurs résiduelles. Le deuxième plongeur, rempli de billes de Silica gel, est utilisé pour éliminer les impuretés et l'eau afin de protéger la  $\mu$ -GC.

Une deuxième configuration du système de condensation a été testée afin de préfractionner la composition des bio-huiles. Les résultats de cette étude sont détaillés dans l'ANNEXE 10.

### 2.2.1. Protocole expérimental

**Montage du dispositif :** le montage du dispositif peut s'effectuer en moins d'une heure le jour même du test. Avant la fermeture du réacteur de pyrolyse, on procède à charger le lit de sable dans l'intérieur du réacteur. Ensuite, on procède à l'assemblage des différents éléments et à la connexion des dispositifs électriques et des signaux.

**Déroulement du test :** Après avoir vérifié l'étanchéité du système on procède à la mise en température du système qui normalement est atteinte dans 30-60min.

**Démontage du dispositif :** A l'égal que pour le système à échelle pilote, le démontage n'a pas pu être effectué qu'une fois le système refroidi. Lors du démontage, chaque réceptacle et élément du système de condensation est pesé sur une balance afin de calculer les masses de charbon et liquides produites. La masse de charbon accumulé sur le FHT a été mesurée par pesée différentielle de la chandelle filtrante avant et après le test. Dans le cas des tests catalytiques, le catalyseur a été récupéré juste après l'ouverture du système, pesé et stocké dans un flacon fermé.

#### Méthodologie expérimentale des tests en séquence

Comme a été illustré dans Figure 29, deux vannes (la première située avant la vis d'alimentation de biomasse au réacteur de PF et la deuxième après le condenseur tubulaire), ont été utilisées pour effectuer les tests en séquence/série exposés dans les chapitres III et IV. Ainsi, ce système a permis de recharger la biomasse et récupérer les produits liquides au cours de la série tout en évitant l'entrée d'oxygène dans le système. Un intervalle régulier de temps a été respecté entre chaque récupération pour permettre la bio-huile de couler totalement dans le flacon du condenseur.

#### Méthodologie expérimentale des tests de perméabilité et régénération de chandelles filtrantes

Un test simple d'évaluation de la perméabilité de la chandelle filtrante a été conduit de façon systématique avant le lancement de tous les tests de FHT à échelle pilote et laboratoire. Le test a consisté dans la mesure de l'incrément de la perte de charge à travers du FHT en réponse à un incrément progressif du débit de gaz vecteur ( $N_2$ , 25°C).

Un protocole de régénération in-situ des chandelles filtrantes a été mis en place à l'échelle laboratoire. En résumé, après élimination de la couche de char-FHT avec un pinceau, le filtre a été replacé dans l'unité de FHT et régénéré thermiquement suivant un programme étagé d'apport d'oxygène. Le contrôle de l'apport de l'oxygène a été assuré par un deuxième débitmètre. Le débit d'Oxygène (>99% pureté) a été incorporé au flux principale d'azote (fixé à 2Nm<sup>3</sup>/h) avant la zone de préchauffage du réacteur. Afin de limiter l'augmentation brusque de la température produite par la combustion incontrôlée de la couche carboneuse, l'apport de dioxygène a été effectué dans deux phases :

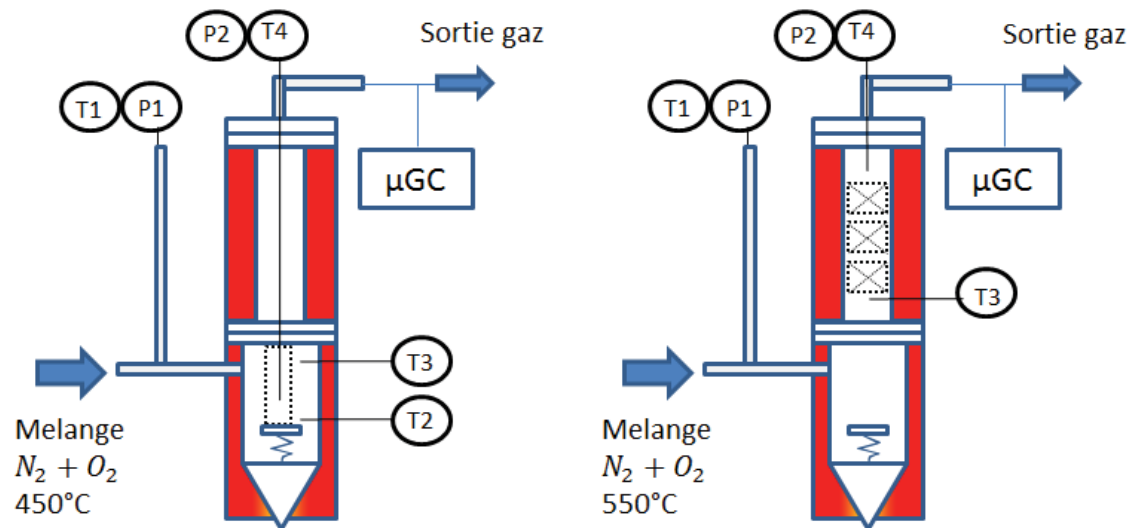
- Un premier palier résultant en une concentration finale de dioxygène de 2%(vol).



- Un deuxième palier à une concentration finale de 10%(vol).

Une description complète de deux protocoles a été détaillée dans l'ANNEXE 7. Un schéma illustrant la configuration du module de posttraitement utilisée pour la régénération des chandelles filtrantes a été illustré dans la Figure 31.

Figure 31: Schéma du montage utilisé pour la régénération *in-situ* des chandelles filtrantes (gauche) et de catalyseurs (droite). Notons que dans cette figure nous représentons uniquement l'unité de posttraitement.



#### Méthodologie expérimentale pour la régénération « *in-situ* » de catalyseurs

Afin de limiter l'élévation brutale de la température au sein des pellets de catalyseur lors de la régénération, nous avons mis en place un protocole de régénération isothermique *in-situ* suivant un programme de combustion particulier, caractérisé par :

- Une température de régénération constante, fixée à  $550^\circ C$ .
- Deux paliers de concentration du comburant ; dans notre cas de l'oxygène pur ( $>99,99\%$ ).

La configuration du module de posttraitement utilisée pour effectuer les traitements de régénération a été détaillée dans la Figure 31. Une description complète du protocole a été détaillée dans le chapitre IV.

#### 2.2.2. Définitions et bilans de matière

Les définitions des produits de pyrolyse (gaz/liquides/solides) utilisées dans le dispositif à échelle pilote sont détaillés dans Tableau 12. Tous les rendements sont calculés à partir des masses des produits rapportées à la masse de biomasse utilisée pour chaque test (donc exprimés sur base brute). A exception de la masse des gaz, le reste des masses ont été déterminées par pesée différentielle des réceptacles, avant et après chaque test. La méthode de calcul de la masse de gaz est exposée dans la section 4.2.

**Tableau 14 : Définitions des rendements des produits de pyrolyse à échelle laboratoire.**

Rendement		Masses (g)		définition
Gaz	gaz	$m_{\text{gaz}}$	$m_{\text{CO}_2}$	Déterminée à partir des résultats de l'analyse $\mu\text{GC}$
			$m_{\text{CO}}$	
			$m_{\text{H}_2}$	
			$m_{\text{CH}_4}$	
			$m_{\text{C}_2}$	
Liquides	Bio-huile	$m_{\text{bio-huile}}$	$m_{\text{F}_1}$	Masse du liquide contenu dans le ballon de récupération des condensats
			$m_{\text{pertes}}$	Gain de masse des différents éléments du système de condensation après test.
			$m_{\text{billes}}$	Masse du liquide contenu dans le premier plongeur rempli de billes de verre
	Légers	$m_{\text{légers}}$		Gain de masse du deuxième plongeur rempli de billes de gel de silice
Solides	char	$m_{\text{char}}$	$m_{\text{char-reacteur}}$	Masse du charbon accumulée dans le lit fluidisé
			$m_{\text{char-cyclone}}$	Masse du charbon récupérée dans le flacon du premier cyclone
			$m_{\text{char-FHT}}$	Masse du charbon accumulée en surface du FHT

Egalement que les tests à échelle pilote, nous avons divisé le rendement totale en liquides dans trois composants, soit : molécules organiques, eau et produit légers. Les équations utilisées pour le calcul des rendements des différents produits à échelle laboratoire sont détaillées dans le Tableau 15.

**Tableau 15 : Calcul des rendements des produits de pyrolyse à échelle laboratoire**

produit			Equation rendements
gaz	Gaz		$R_{\text{gaz}} = \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{biomasse (bh)}}} * 100$
liquides	Bio-huiles	organique	$R_{\text{organique}} = \frac{m_{\text{bio-huile}} - m_{\text{eau}}}{m_{\text{biomasse (bh)}}} * 100$
		eau	$R_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau-F1}} + m_{\text{eau-billes}}}{m_{\text{biomasse (bh)}}} * 100$
	Légers		$R_{\text{légères}} = \frac{m_{\text{légères}}}{m_{\text{biomasse (bh)}}} * 100$
solide	Char		$R_{\text{solides}} = \frac{m_{\text{char-reacteur}} + m_{\text{char-cyclone}} + m_{\text{char-FHT}}}{m_{\text{biomasse (bh)}}} * 100$

## 2.3. Propriétés de la chandelle filtrante (FHT) à deux échelles.

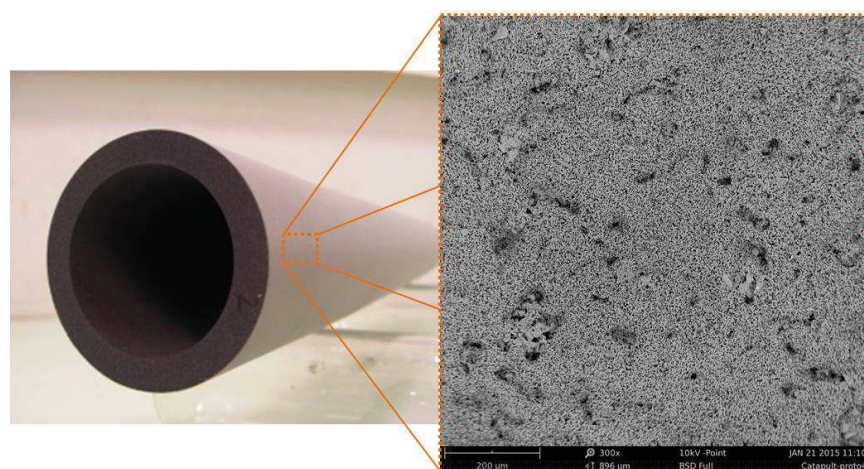
Les modules de FHT à deux échelles ont été conçus selon des valeurs de paramètres opératoires équivalents, en particulier pour la vitesse de filtration et le temps de séjours des vapeurs dans le carter du FHT (Tableau 16). Prenant comme exemple une température de filtration de 450°C, la vitesse du gaz à travers du FHT calculée pour les modules à échelle pilote et laboratoire conduit à une valeur autour de 2 cm.s<sup>-1</sup>. Cette valeur est comprise dans l'intervalle de 0,5 à 5 cm.s<sup>-1</sup> conseillée pour la filtration en surface<sup>124</sup>.

**Tableau 16 : Principaux dimensions et paramètres opératoires des modules de postraitement à échelle pilote et laboratoire.**

Paramètre	Echelle pilote	Echelle laboratoire
D <sub>m,biomasse</sub> (kg/h)	1,0	0,1
D <sub>v,azote</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	2,0	0,28
V <sub>carter FHT</sub> (L)	4,75	0,5
D <sub>i chandelle FHT</sub> (cm)	4,6	1,8
D <sub>e chandelle FHT</sub> (cm)	6,2	2,8
e <sub>chandelle-FHT</sub> (cm)	0,8	0,5
L <sub>chandelle-FHT</sub> (cm)	50	12
A <sub>chandelle-FHT</sub> (cm <sup>2</sup> )	974	105
v <sub>filtration-superficielle</sub> à T <sub>FHT</sub> =450°C (cm/s)	1,5	2,0
τ <sub>vapeurs</sub> à T=450°C (s)	6,1	5,3

Les chandelles filtrantes utilisées à l'échelle pilote et laboratoire, ont été produites par la société industrielle CTI<sup>e</sup>. Dans les deux cas il s'agit d'un support de forme cylindrique, creuse dans son intérieur et ouvert par ses extrêmes (Figure 32). Bien que les dimensions varient d'une échelle à autre, le rapport (D<sub>e</sub>/L) a été maintenu plutôt constante et égal à 0,12 et 0,23 à échelle pilote et laboratoire respectivement. Les chandelles comportent un support de 0,5-1 cm d'épaisseur et, une membrane déposée sur sa face externe avec une épaisseur entre 50-100 μm, tous les deux constitués majoritairement du Carbure de Silicium (CSi).

**Figure 32: Image d'une chandelle avant utilisation (gauche) et détail au MEB de la surface de la membrane.**



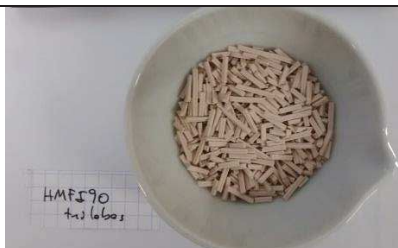

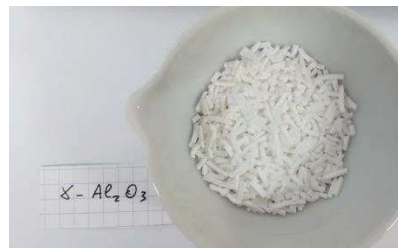
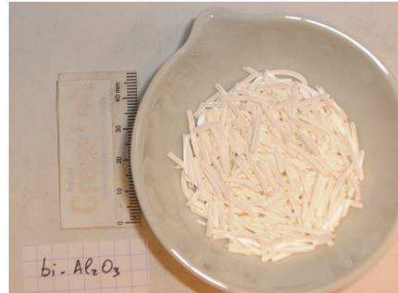
<sup>e</sup> <http://www.ctisa.fr/fr/>

### 3. Méthodes de préparation et caractérisation de catalyseurs.

#### 3.1. Catalyseur utilisés

Un total de neuf matériaux catalytiques différents ont été utilisés (tableau 17). Nous avons utilisé des pellets de catalyseur de taille millimétrique, mis en forme par extrusion à l'aide d'un liant minéral. Le choix de cette mise en forme a été nécessaire afin de (i) diminuer la perte de charge à travers le réacteur catalytique à lit fixe, (ii) pour éviter l'entraînement des particules du catalyseur dans les bio-huiles et (iii) pour assurer une forte densité de sites actifs par unité de volume. L'ensemble des catalyseurs ont été préparés par CTI, partenaire du projet CATAPULT.

**Tableau 17 : Nomenclature et photographies des principaux matériaux catalytiques utilisés dans cette étude. Les teneurs en métal sont exprimées en % par rapport au poids total du catalyseur.**

Catalyseur	Nomenclature	commentaires	
HMF190	HMF190	Zéolite de structure MFI sous forme acide	
	20CeO <sub>2</sub> /HMF190	Imprégnation à 20% à partir du nitrate de cérium	
	20CeO <sub>2</sub> -HMF190	mélange mécanique à 20% à partir de la poudre de cérine	
alpha-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine en phase alpha, porosité très faible	
gamma-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (monomodale)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine en phase gamma, porosité monomodale	
	2Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Imprégnation à 2% à partir du nitrate de fer	
gamma-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bimodale)	bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine en phase gamma, porosité bimodale	
	2Fe/bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	imprégnation à 2% à partir du nitrate de fer	
	10Fe/bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	imprégnation à 10% à partir du nitrate de fer	

## 3.2. Méthodes de préparation de catalyseurs

### 3.2.1. Incorporation de la phase active par imprégnation à humidité naissante

Le protocole d'imprégnation a consisté en :

- 1) Dissolution du nitrate de cérium dans l'eau déminéralisé.
- 2) Mouillage des pellets dans le ballon d'évaporation.
- 3) Maturation pendant 24h à 70°C.
- 4) Séchage à l'évaporateur rotatif 70°C et pression approximée de 100 mbar.
- 5) Calcination sous air pendant 4 heures à 700°C.

### 3.2.2. Incorporation de la phase active par mélange mécanique

Cette méthode a été uniquement utilisée pour la préparation de la formulation 20CeO<sub>2</sub>-HMF190. Dans ce cas l'incorporation de la cérine a eu lieu par mélange mécanique à 20%wt de la poudre de cérine ( $D_{50} \approx 5-6 \mu\text{m}$  et  $D_{90} \approx 10 \mu\text{m}$ ) avec la poudre de la zéolite HMF190 avant l'étape d'extrusion des pellets. Après extrusion, les pellets ont été calcinés sous air pendant 4 heures à 700°C.

## 3.3. Méthodes de caractérisation de catalyseurs

Dans les paragraphes suivants nous décrivons les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des matériaux catalytiques. Remarquons que des autres techniques, telles que : l'analyse élémentaire et l'analyse thermogravimétrique, ont été utilisées pour la caractérisation des catalyseurs. Etant ces deux techniques aussi utilisées pour la caractérisation des produits de pyrolyse, celles-ci seront abordées dans la section suivante.

### 3.3.1. Surface spécifique (SBET)

Les mesures des propriétés texturales ont été réalisées par adsorption physique d'azote (Micrometrics FLOWSORB 3). L'échantillon est introduit dans la cellule de mesure sous sa mise en forme originale. Les échantillons sont préalablement chauffés à 350°C sous balayage de N<sub>2</sub>/He afin d'éliminer les espèces adsorbées. L'aire spécifique est déterminé moyennant l'équation BET (théorie Brunauer-Emmet et Teller) à partir de l'isotherme de physisorption d'azote à 77K.

### 3.3.2. Acidité

La mesure de l'acidité de surface pour les différents catalyseurs a été réalisée par désorption programmée à l'ammoniac, par la suite appelée TPD-NH<sub>3</sub>, sur un appareil AUTOCHEM2910-Micrometrics équipé d'un lecteur de conductivité thermique (TCD). L'échantillon a été préalablement calciné sous air à 550°C pendant 2 heures. Après refroidissement, l'échantillon est saturé en ammoniac à une température de 100°C pendant 30 minutes. L'échantillon est ensuite purgé sous flux d'Helium pendant 4 heures afin d'éliminer l'ammoniac physisorbé et puis chauffe à 10°C.min<sup>-1</sup>

jusqu'à 600°C. La quantité de NH<sub>3</sub> résorbée pendant la montée en température a été évaluée avec le détecteur TCD calibrée au préalable.

### 3.3.3. Microscopie électronique

Les chandelles filtrantes et les catalyseurs ont été caractérisés utilisant deux types de microscopes électroniques dont les caractéristiques ont été rassemblées dans le Tableau 18. Pour toutes les analyses effectuées au MEB les échantillons ont été préalablement calcinés sous air à 550°C.

**Tableau 18 : Principales caractéristiques des microscopes électroniques utilisés pour l'analyse des chandelles filtrantes et catalyseurs.** MEB : microscopie électronique à balayage, HRTEM : microscopie électronique en transmission à haute résolution.

Type de microscope	Modèle	Tension d'accélération maximale (kV)	Résolution (nm)	Couplage EDX	Localisation
MEB	PhenonProX	15	14	Oui	CTI
HTERM	JOEL2010	200	0,19	Oui	IRCELYON

### 3.4. Protocole de conditionnement et récupération de catalyseurs

Afin d'éliminer de l'eau et autres molécules adsorbées dans la porosité des catalyseurs pendant leur stockage ou manipulation, nous avons mis en place un protocole de conditionnement in-situ. Ainsi, tous les catalyseurs ont été exposés pendant 1 heure à une température entre 460 à 500°C sous flux d'azote avant le début du test catalytique.

A la fin du test catalytique et, une fois le système refroidi (<70°C), chaque panier contenant le catalyseur a été récupéré et pesé rapidement afin d'éviter le gain en humidité. Le rendement en coke a été calculé à partir du gain de masse du catalyseur.



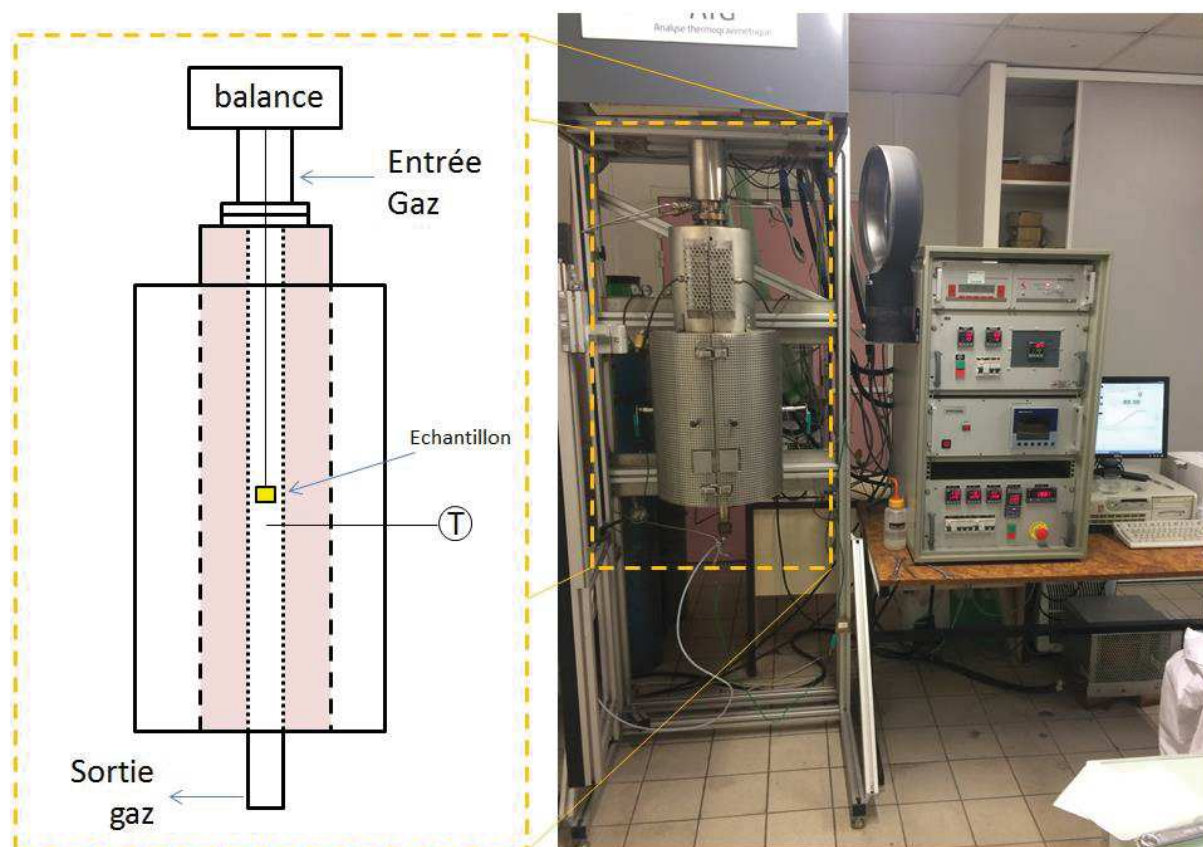
## 4. Caractérisation des produits de pyrolyse

### 4.1. Caractérisation des solides

#### 4.1.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Ce dispositif classique conçu au CIRAD permet de suivre la perte de masse de l'échantillon au cours de la montée en température du réacteur (Figure 33). Ce dispositif est composé par: (1) un réacteur tubulaire ( $D_i=4\text{cm}$ ) placé dans un four électrique qui permet une montée en température à une vitesse de chauffe comprise entre 0 et  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à une température maximale de  $1500^{\circ}\text{C}$ , (2) une microbalance électronique, (3) un système d'alimentation de gaz vecteur ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , air, vapeur  $\text{H}_2\text{O}$ ), (4) un système d'acquisition de données. Le principe de fonctionnement est simple : approximativement  $50\text{mg}$  d'échantillon sont placés dans un creuset céramique qui est suspendu à la microbalance de manière à être situé au niveau de la zone la plus chaude du réacteur. Une fois le réacteur fermé et purgé d'air, le programme de chauffe est lancé. La température, mesurée par un thermocouple placé à quelques centimètres du creuset, est enregistrée simultanément à la masse de l'échantillon chaque seconde. Les résultats permettent donc de déterminer la variation de la masse au cours du temps (dTG) laquelle, est généralement représentée comme  $(-dTG)$ .

Figure 33: Schéma du réacteur (gauche) et photographie du dispositif ATG (droite).



Dans le cadre de nos travaux de recherche, différents programmes d'analyse non-isotherme TG ont été utilisés pour la caractérisation des échantillons solides de charbon de biomasse ou des catalyseurs. Le Tableau 19 résume les paramètres opératoires caractéristiques de chaque programme. En résumé, le programme « COMB » consiste d'une combustion contrôlée sous air, tandis que le programme « DEGAZ+COMB », consiste d'une première étape de dégazage sous azote (afin de dégager les espèces adsorbées dans la porosité) suivie d'une étape refroidissement et finalement, d'une étape de combustion.

**Tableau 19 : Paramètres opératoires utilisées pour chaque programme d'analyse TG. Sauf indication contraire, dans tous les programmes nous avons utilisé un débit de gaz égal à 50mL.min<sup>-1</sup>.**

Reference programme	Gaz vecteur	Programme	échantillons
COMB	Air	5°C.min <sup>-1</sup> jusqu'à 750°C	Catalyseurs, charbons, gratté FHT
DEGAZ+COMB	N <sub>2</sub> , Air	5°C.min <sup>-1</sup> jusqu'à 550°C sous N <sub>2</sub> Refroidissement jusqu'à 120°C sous N <sub>2</sub> 5°C.min <sup>-1</sup> jusqu'à 520°C sous air	catalyseurs

#### 4.1.2. Composition élémentaire

La composition élémentaire des échantillons solides (charbons, biomasse et catalyseurs) mais aussi liquides (bio-huiles), a été mesurée avec un appareil VarioMACROTUBE de la marque Elementar selon la norme XP CEN/TS 15104 et ASTM D5373. En résumé, l'échantillon est pesé et encapsulé dans une feuille d'étain avant d'être placé dans un tube de combustion chauffé à 960°C et balayé sous un flux d'O<sub>2</sub>. Les teneurs en oxygène sont calculées par différence après soustraction éventuelle de la teneur en cendres de l'échantillon.

#### 4.1.3. Distribution de la taille de particules

La distribution de la taille des particules a été déterminée dans un range de 1 à 3500 µm par diffraction laser en voie sèche (Mastersizer 3000). En complément de la distribution de la taille des particules (déterminée en base au volume), le logiciel détermine des résultats des diamètres statistiques, tels que : les diamètres D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub>, D<sub>90</sub> et, le diamètre moyenne de De Brouckere D[4,3]. Ce dernier est calculé à partir de la formule générale du diamètre moyenne substituant p=4 et q=3 (équation 7). Avec p et q entiers et p>q et n<sub>i</sub> fréquence en nombre (normée). Notons que le diamètre D<sub>x</sub> indique la taille de coupure du x% de la distribution.

$$\overline{x_{pq}} = \left( \frac{\sum_{i=1}^n n_i x_i^p}{\sum_{i=1}^n n_i x_i^q} \right)^{\frac{1}{p-q}}$$

Equation 7



## 4.2. Analyse des gaz non-condensables

La composition des gaz non-condensables à la sortie des dispositifs de pyrolyse a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse, par la suite appelée  $\mu$ -GC. Nous avons utilisé à échelle pilote et laboratoire un analyseur VarianCP4900 équipé de, (a) une colonne Molsieve 5A (L=10m) pour l'analyse de  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  et CO qui fonctionne à 130°C, 150kPa et sous balayage d'argon et, (b) une colonne Poraplot Q (L=10m) pour l'analyse de  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  qui fonctionne à 60°C, 100kPa et sous Hélium et, (c) un détecteur TCD.

La  $\mu$ GC permet de déterminer les fractions volumiques des gaz non-condensables. Cependant, il est possible, s'appuyant sur le débit connu de gaz vecteur, de calculer la production instantanée volumique et massique de ces gaz. La somme accumulative de la production instantanée pendant la durée du test permet de déterminer le volume et la masse des gaz non-condensables mesurés par  $\mu$ -GC produits lors de la pyrolyse. La méthode de calcul est exposée ci-dessous :

- 1) Le signal du détecteur TCD est converti moyennant des droites d'étalonnage dans une valeur de concentration.
- 2) Les fractions volumiques sont corrigées en retranchant les traces d'oxygène et l'azote résiduel provenant des possibles infiltrations d'air dans le système.
- 3) Le débit volumique instantané est calculé à partir du débit de gaz vecteur.
- 4) Le débit massique instantané est déterminé à partir du débit volumique.
- 5) La masse totale de gaz est déterminée comme la somme accumulative des débits massiques instantanés pendant la durée du test.

Ainsi, cette méthodologie analytique permet de calculer : (a) les concentrations (volumiques et massiques) instantanées pour chaque gaz, (b) les concentrations (volumiques et massiques) moyennes pour chaque gaz sur la durée du test ou pendant une période déterminée et, (c) le volume ou la masse totale des gaz produits sur la durée du test ou pendant une période déterminée.

### 4.3. Analyse des liquides

#### 4.3.1. Protocole analytique

Comme nous l'avons détaillé auparavant (chapitre I, section 5), les bio-huiles sont des substances complexes dont la caractérisation demande l'utilisation de plusieurs techniques analytiques en parallèle. Dans cette étude nous avons utilisé quatre techniques analytiques complémentaires pour la caractérisation des bio-huiles. Celles-ci sont détaillées dans le Tableau 20 et discutées dans les paragraphes suivants.

**Tableau 20 : Stratégie analytique utilisée dans cette étude. Le pourcentage (exprimé sur base brute) correspond à une bio-huile issue de la PF (non-catalytique) de bois du hêtre.**

Distribution	Molécule/Groupe de molécules	Technique Analytique
20%	Eau	Titration Karl-Fischer
40%	Organiques volatiles (<200 g/mol)	GC-MS, GCxGC-MS
25%	Organiques non-volatiles (>200 g/mol)	SEC-MALS
15%	Lignine pyrolytique	

Les bio-huiles ont été généralement analysées le jour même ou bien, le jour après leur production. Néanmoins, pour certaines analyses cet intervalle a pu être allongé. Afin d'éviter le vieillissement de la bio-huile, nous avons stocké les huiles dans des flacons en verre étanches à l'intérieur d'un congélateur (-3°C). Une attention particulière a été accordée afin de minimiser l'exposition de la bio-huile aux conditions (température, air) du laboratoire lors de l'étape d'homogénéisation et l'échantillonnage préalable à son analyse.

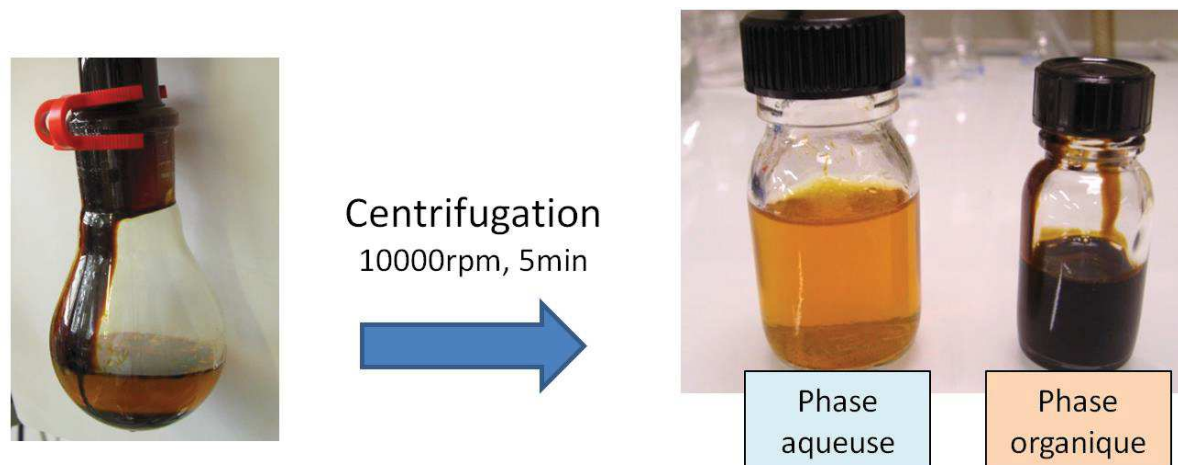
Il est important de remarquer que dans le cas de bio-huiles catalytiques, ou bien, des bio-huiles issues de la PF de tiges de tournesol, deux phases, que par la suite l'on appellera « phase organique » et « phase aqueuse » ont été formées systématiquement (voir Figure 34). Afin de limiter l'incertitude analytique lors de leur caractérisation, nous avons appliqué un protocole de séparation de phases constitué par:

- 1) Une étape de centrifugation à 10000 rpm pendant 5min.
- 2) La séparation de la phase aqueuse avec une pipette.

La mesure de la masse de chaque phase a permis de déterminer un coefficient de répartition massique entre les deux phases. Ce coefficient a été utilisé ultérieurement pour calculer et exprimer les résultats des mesures faites sur chaque phase par rapport à la bio-huile complète.

Enfin, précisons que le terme « fraction organique » ne doit être pas confondu avec le terme « phase organique/aqueuse ». En effet, dans le premier cas, il s'agit d'une abstraction que nous utilisons pour englober l'ensemble de molécules organiques contenues dans les bio-huiles (voir Tableau 13 et Tableau 15). Au contraire, dans le deuxième cas et, comme cela a été expliqué auparavant, il s'agit d'un phénomène naturel régi par des lois physico-chimiques.

Figure 34 : Photographie du ballon de recollection principal du condenseur à échelle laboratoire après un test catalytique (gauche) et, produits après protocole de séparation (droite).



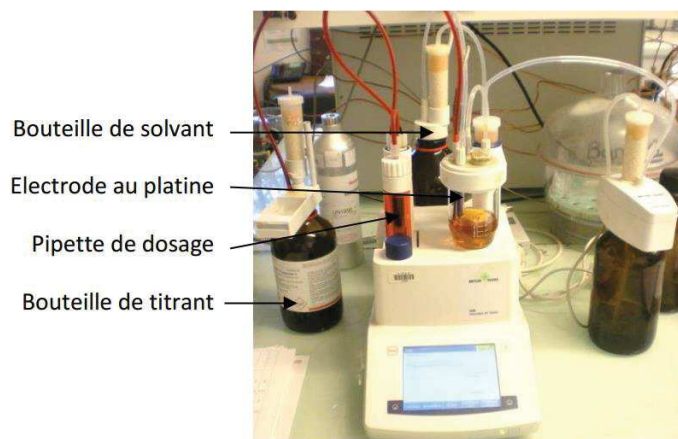
#### 4.3.2. Détermination de la teneur en eau

La quantité d'eau dans les échantillons liquides est déterminée par titration Karl-Fischer (Mettler Toledo V20) suivant la méthode standardisée ASTM E203-96. Cette méthode potentiométrique est basée sur la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence de l'eau.

Les mesures ont été effectuées à partir des solutions au 10%wt dans l'isopropanol (grade analytique) pour la totalité des échantillons bruts de : la bio-huile complète, la phase organique et la phase aqueuse. La teneur en eau a été calculée comme la moyenne de trois mesures avec un écart-type inférieur à 1,5%wt. La teneur en eau réelle de l'échantillon est obtenue à partir du facteur de dilution ( $F_{dil}$ ) (voir équation 8). La justesse des valeurs obtenues par la méthode de dilution a été vérifiée par comparaison avec des valeurs obtenues par la méthode standard. Les résultats étant congruents, nous pouvons considérer la justesse de la méthode satisfaisante.

$$F_{dil} = \frac{m_{\text{échantillon}} + m_{\text{isopropanol}}}{m_{\text{échantillon}}} \quad \text{Equation 8}$$

Figure 35 : Système de dosage de la teneur en eau dans des liquides par titration Karl Fischer (adapté de<sup>343</sup>)



### 4.3.3. Caractérisation de la fraction organique volatile

#### 4.3.3.1. GC-MS

Une méthode d'identification et de quantification des molécules organiques volatiles par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un détecteur de masse, par la suite appelée GC/MS, a été développée au CIRAD au cours de 10 dernières années. Cette méthode consiste en :

- 1) L'obtention des chromatogrammes par analyse GC/MS avec une colonne de polarité intermédiaire.
- 2) L'intégration des pics du chromatogramme identifiés par (a) correspondance du temps d'élution avec celui des molécules pures et, (b) comparaison de leurs spectres de masse avec une base de données NIST 2011.
- 3) La détermination de la concentration de chaque molécule par comparaison des aires des pics intégrés avec 4 étalons internes deutérées incorporés lors de la préparation de l'échantillon.

La méthode originale permettait de quantifier un total de 71 molécules. Cependant nous avons incorporé au cours des travaux de thèse 13 nouvelles molécules, en augmentant le total d'espèces quantifiées à 84. Une liste exhaustive des molécules identifiées et quantifiées par la méthode GC/MS, est détaillée dans l'ANNEXE 5 incluant : le temps d'élution, la masse molaire et la température d'ébullition.

**Préparation de l'échantillon :** Avant la préparation de la solution d'analyse, nous procédons de façon systématique à l'homogénéisation de l'échantillon. Deux techniques d'homogénéisation ont été utilisées en fonction du volume de l'échantillon. Dans le cas des petits volumes produits dans le dispositif laboratoire (<100ml), nous avons utilisé un agitateur magnétique (300 rpm) pendant un minimum de 15 min. Dans le cas des volumes supérieurs (>100ml) des échantillons obtenus à échelle pilote, nous avons utilisé un mixeur avec une tige en forme de pale qui tourne à vitesse minimale pendant un minimum de 15min. Une fois homogénéisée, des solutions d'analyse sont préparées par dilution d'une masse précise d'échantillon dans de l'acétone de grade analytique. Afin de réduire la dégradation de la colonne chromatographique par action de l'eau, nous avons établi deux taux de dilution en fonction du type d'échantillon, soit :

- D-ORG : 1,5g d'échantillon dans 5ml d'acétone pour une phase organique ou une bio-huile complète dont le teneur en eau est inférieure au 50%wt.
- D-AQ : 0,5 g d'échantillon dans 5ml d'acétone pour une phase aqueuse dont le teneur en eau est supérieure au 50%wt.

Suite à la préparation de la solution mère, nous procédons à son homogénéisation à l'aide d'un agitateur type vortex pendant 10 secondes. Ensuite nous filtrons 3ml de la solution avec un filtre de nylon 0,45µm. Dans la dernière étape, des vials d'analyse de 1 mL sont préparés à différentes concentrations<sup>f</sup> à partir des solutions mères D-ORG et D-AQ. Enfin, 100µL de solution contenant les quatre étalons internes sont ajoutés dans chaque vial.

---

<sup>f</sup> Les taux de dissolution massique utilisées ont été de 1:2, 1 :10 et 1 :20 (Solution mère : acétone)

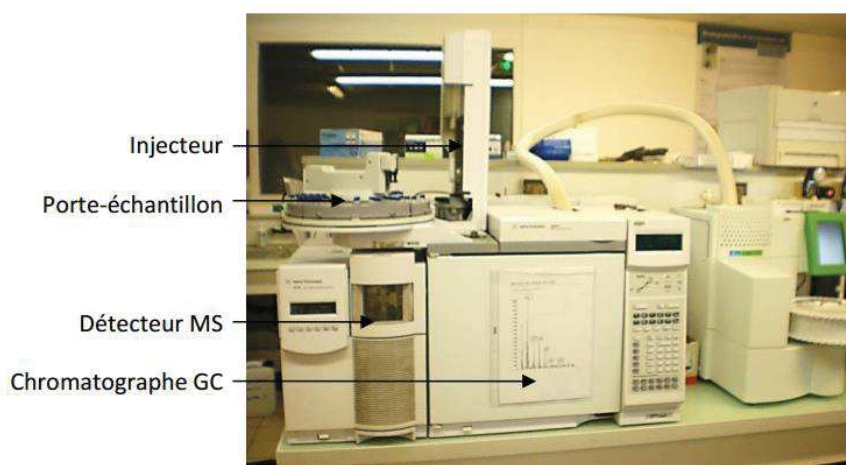
**Conditions Analytiques :** La GC/MS comprend trois modules : un injecteur, une colonne et un détecteur (voir Figure 36). Une fois que la séquence est lancée, 1 µL d'échantillon est introduit dans le corps de l'injecteur, l'insert, qui est la porte d'entrée de la colonne chromatographique. Deux modes d'analyse ont été établis afin d'augmenter la résolution de la séparation chromatographique tout en diminuant le temps d'analyse et la quantité d'échantillon injecté.

- Le mode « Split », établi pour l'analyse des molécules plus volatiles, consiste à l'injection d'une fraction (1/10) du volume et une température maximale du four de 250°C.
- Le mode « splitless », établi pour l'analyse des molécules moins volatiles. 1µL d'échantillon est injecté. La température maximale du four a été fixée à 270°C.

Le programme de température du four utilisée pour chaque mode d'analyse ainsi comme les principaux paramètres sont détaillés dans l'ANNEXE 5. La concentration de chaque molécule est calculée, après intégration des aires des pics, à partir de la droite d'étalonnage correspondante<sup>g</sup> suivant l'équation 9. La concentration réelle de chaque molécule est déterminée après correction de la concentration calculée avec le facteur de dilution correspondant.

$$\frac{A_{\text{molécule},i}}{A_{\text{étalon interne},j}} = a_{GCMS,i} + b_{GCMS,i} \times \frac{C_{\text{molécule},i}}{C_{\text{étalon interne},j}} \quad \text{Equation 9}$$

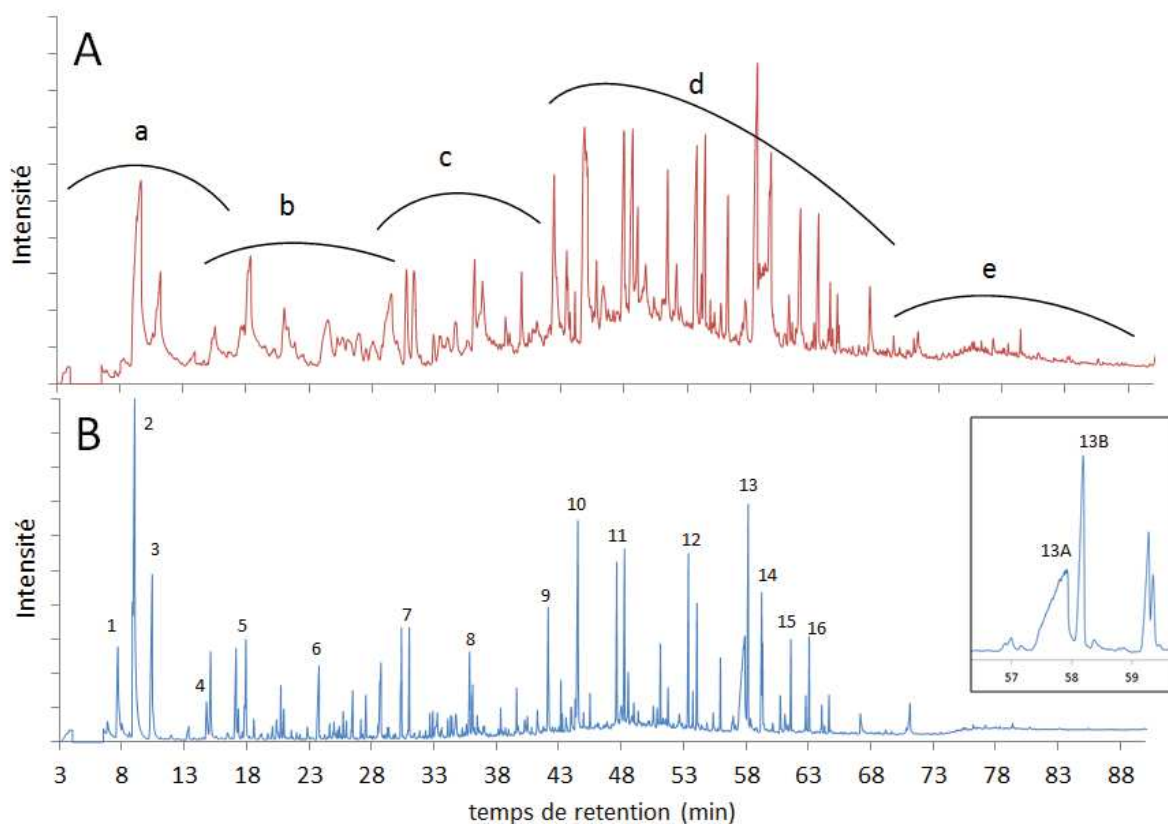
Figure 36 : Chromatogramme en phase gazeuse couplé à un détecteur de masse (GC/MS) (adapté de<sup>343</sup>)



**Identification des molécules majoritaires:** La Figure 37 illustre deux chromatogrammes obtenus en mode SPLITLESS d'une bio-huile issue de la pyrolyse de la sciure du hêtre dans le réacteur pilote, par suite appelle (ref-Hêtre). Le chromatogramme supérieur correspond à la préparation brute D-ORG, tandis que l'inférieur correspond à une re-dilution (1:10) de la même.

<sup>g</sup> Chaque des 84 molécules a été étalonnée sur 3 gammes de concentration différentes.

Figure 37 : Chromatogrammes GC/MS de la bio-huile référence (Ref-Hêtre) obtenu à échelle pilote par pyrolyse de la sciure du hêtre. Le chromatogramme (A) correspond à la solution mère D-ORG. Le chromatogramme (B) correspond à la dilution 1:10 de la solution mère D-ORG de la même bio-huile. Détail de la coelution des pics correspondants au LVG et methoxy-phénol (petit carré en figure B)



En termes de résolution analytique, la comparaison de deux chromatogrammes révèle des effets positifs de la re-dilution des solutions mères (D-ORG et D-AQ). En particulier la re-dilution permet de :

- diminuer significativement le bruit de fond, très présent entre 30 et 60 min.
- augmenter la résolution des pics, et donc, d'améliorer la précision de l'intégration.
- diminuer la détérioration du système car on réduit la quantité d'échantillon brute injecté sans impacter significativement le taux d'indentification totale.
- réduire le phénomène de coelution des molécules qui, malgré la re-dilution de l'échantillon continue à être présent, p.ex., dans le cas du levoglucosan (LVG) et du methoxy-eugénol comme a été illustré dans le petit carré à droite dans Figure 37-B.

En termes de composition chimique, nous avons détaillé les principaux groupes (Figure 37-A) et molécules majoritaires (Figure 37-B) qui constituent typiquement la fraction analysable par GC/MS d'une bio-huile de PF. Les molécules majoritaires de chaque groupe sont détaillées dans Tableau 21. Une liste exhaustive de toutes les molécules identifiées et quantifiées dans la méthode GC/MS est illustrée dans l'ANNEXE 5.



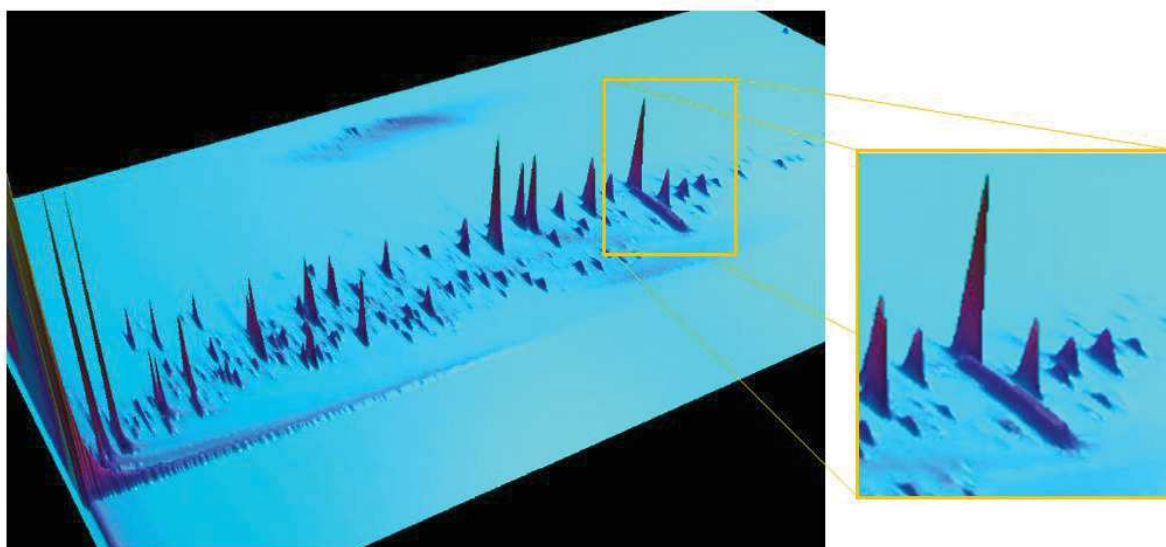
Tableau 21 : Espèces majoritaires identifiées par GC/MS dans une bio-huile de PF.

Groupe		
a	Alcools, Aldéhydes, Acides	Glycolaldéhyde (1), Acide Acétique (2)
b	Cétones, molécules à motif furan	1-hydroxy-2-Butanone (4), Furfural (5), 2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one (6)
c	Phénols, Methylphénols et Hydrocarbures aromatiques	Phénol (7)
d	Catéchol, Guaïacols et Eugénols et Anhydrosucres	2-methoxy-4-methylPhenol (8), 2-methoxy-4-vinylphenol (9), 2,6-dimethoxyphenol (10), Eugénol (11), guaiacylacetone (12), LVG (13A), methoxyeugenol (13B), syringaldehyde (14), acetosiringone (15), coniferaldehyde (16)

#### 4.3.3.2. GCxGC-MS

La chromatographie multidimensionnelle ou GCxGC permet, par l'utilisation de colonnes avec des sélectivités différentes, d'associer des mécanismes de séparation distincts. Dans notre cas, nous avons utilisé cette technique en complément ponctuel à l'analyse par GC/MS avec l'objectif d'identifier des espèces qui, ayant des temps d'élutions similaires, ne peuvent pas être séparées et identifiées en GC/MS. C'est notamment le cas de composés phénoliques monomères (guaïacols, eugénols) et dimères (bisphénols). Le chromatographe est équipé de deux colonnes installées en série et séparées par une troisième colonne courte, le modulateur. La première colonne de polarité intermédiaire produit une séparation selon la polarité des molécules qui sont ensuite condensées dans le modulateur par un jet d'azote liquide pendant 12s. Après cet intervalle le modulateur est chauffé rapidement à 280°C, ce qui conduit à la re-volatilisation des molécules qui sont conduites vers la deuxième colonne. Cette colonne de caractère apolaire produit une séparation selon la volatilité des molécules qui sont finalement conduites vers le détecteur de FID (« Flame Ionisation Detector ») ou MS. Ces analyses ont été faites à l'IRCELYON suivant un protocole déjà décrit<sup>344</sup>. Les conditions analytiques ont été incluses dans l'ANNEXE 5.

Figure 38: Chromatogramme bidimensionnel obtenu par GCxGC-FID correspondant à la bio-huile référence (Ref-Hêtre) obtenu à échelle pilote par pyrolyse de la sciure de hêtre (principale). Grandissement des pics correspondant avec le Levoglucosan et le methoxy-eugénol (détail à droite)



#### 4.3.4. Caractérisation de la fraction organique non-volatile par SEC-MALS

Comme cela a été exposé auparavant, la fraction analysable par chromatographie en phase gazeuse représente moins de la moitié de la masse d'une bio-huile. Avec l'objectif de déterminer l'impact des différentes conditions de posttraitement sur la fraction des oligomères (non-volatilisable) des bio-huiles, nous avons développé une méthode analytique par couplage de la chromatographie à exclusion stérique en phase liquide (par la suite appelée, SEC) avec un détecteur de diffraction multi-angulaire (MALS).

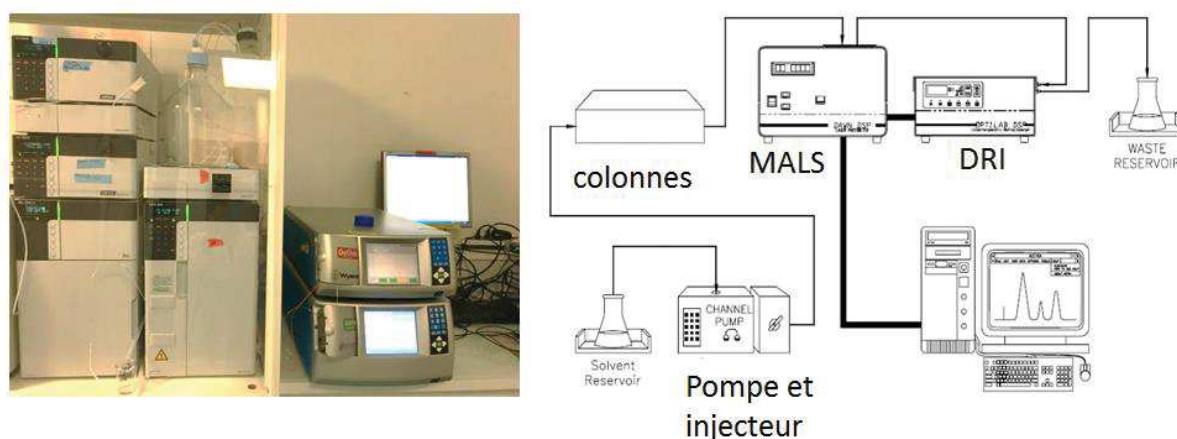
D'après Hoekstra et al.<sup>345</sup>, la SEC calibrée au standard de polystyrène (PS) est une méthode peu fiable pour la détermination de la masse molaire absolue des échantillons de bio-huile dû à l'inexactitude des hypothèses utilisées pour la conversion des chromatogrammes RI dans des valeurs de masse molaire. L'utilisation d'un détecteur MALS permet de s'affranchir des limitations mises en évidence pour la méthode de calibration au PS. A notre connaissance, cette technique n'a jamais été appliquée pour l'analyse d'une bio-huile de PF.

Dans cette section nous aborderons, dans un premier temps, les principes de fonctionnement de la technique pour ensuite décrire, de façon succincte, les différentes étapes qui ont été suivies pour la validation de la méthode analytique ainsi que les principaux résultats.

##### 4.3.4.1. Principes de fonctionnement de la SEC-MALS

La SEC-MALS a été amplement utilisée pour la caractérisation de la masse molaire, sa distribution et des autres paramètres de forme des polymères, tels que : le caoutchouc naturel, ou des lignines natives<sup>346</sup>. Les principaux éléments de la « chaîne » analytique représentés dans la Figure 39 sont : une pompe, un dégazeur, une colonne de séparation chromatographique en phase liquide (LC), un détecteur multi angle de diffusion de la lumière (MALS) et, un refractomètre différentiel (DRI). Un troisième détecteur d'émission ultraviolette (UV) peut être utilisé en complément au détecteur RI.

Figure 39 : Cliché et schéma de la chaîne d'analyse SEC-MALS.



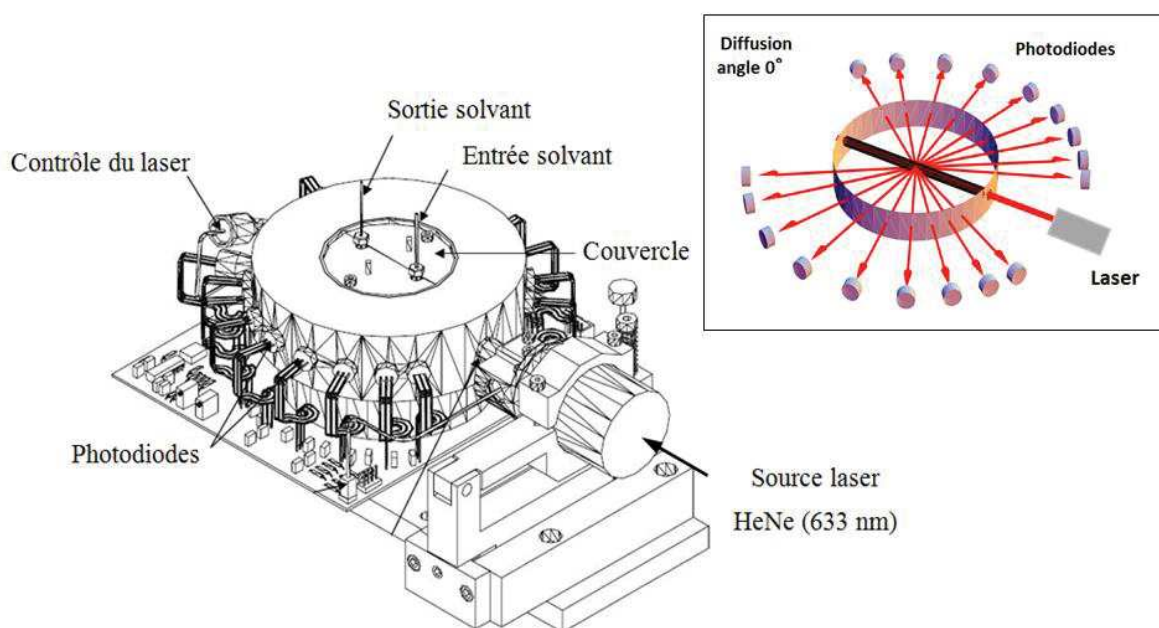
La **chromatographie en phase liquide** est une technique non destructive qui utilise un milieu poreux (colonne) pour séparer les molécules présentes dans l'échantillon en fonction de son volume hydrodynamique ( $V_h$ ). Une fois l'échantillon injecté dans le circuit, celui-ci est transporté par le flux continu du solvant, jusqu'à la colonne où la séparation se produit. Dans la colonne, les molécules de



faible volume hydrodynamique sont retenues d'avantage dans la porosité du milieu en résultant dans des temps d'élution considérables. Au contraire, les temps d'élution diminuent au fur et à mesure que le volume hydrodynamique de la molécule augmente.

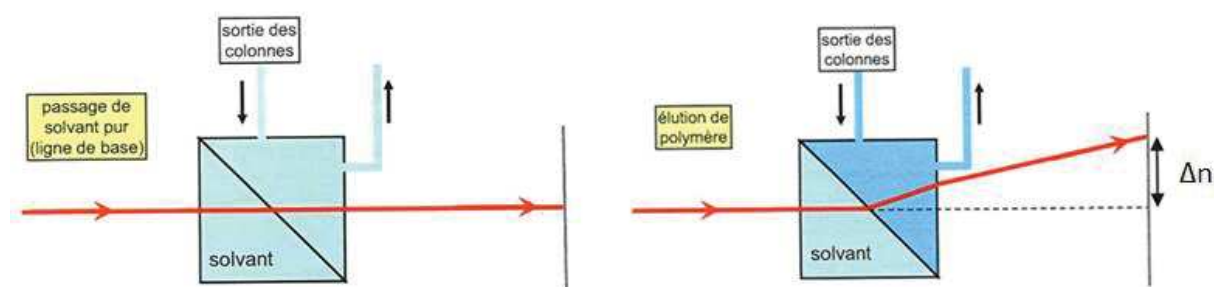
Suite à la séparation chromatographique, le flux de solvant passe à travers la cellule du **détecteur MALS**. Le détecteur MALS est constitué par 18 photodiodes, placés autour de la cellule à des intervalles angulaires réguliers et, d'un laser d'une longueur d'onde égal à 633 nm. Un schéma de la cellule de mesure est illustré dans la Figure 40. Remarquons que quand le faisceau de lumière incident impacte le volume de la molécule, de la lumière est diffusée dans toutes les directions et, particulièrement, à l'avant (faibles angles). Etant donné le caractère fluophore de certains composants aromatiques dérivés de la décomposition de la lignine<sup>347</sup>, il a été nécessaire d'équiper une photodiode sur deux avec un filtre interférométrique de 20nm afin de limiter les perturbations de la fluorescence sur la mesure de l'intensité. Les résultats des tests de vérification de la fluorescence des bio-huiles sont présentés dans l'ANNEXE 6. La méthode de calcul suivie a été détaillée également dans l'ANNEXE 6. En résumé, la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) et le rayon de giration ( $R_g$ ) de chaque volume d'élution sont déterminés à partir des chromatogrammes MALS et d'indice de réfraction suivant la méthode de Zimm.

Figure 40 : Schéma de la cellule de mesure du détecteur MALS et du phénomène de diffusion dans le détecteur (carré supérieur).



Après le passage par la cellule du détecteur MALS, les molécules sont conduites avec le flux du solvant à travers la cellule d'un **réfractomètre différentiel (DRI)**. Ce détecteur, amplement utilisé en chromatographie liquide, permet de déterminer l'incrément de l'indice de réfraction lors du passage de la solution par la cellule. La Figure 41 illustre le principe de fonctionnement DRI. Bien que pour la SEC-MALS il n'y ait pas d'étalonnage avec des solutions de masses molaires et concentrations connues, il est nécessaire de déterminer la valeur exacte du paramètre  $(dn/dc)$  de la solution à analyser. Le  $(dn/dc)$  indique la variation de l'indice de réfraction avec la variation de la concentration.

Figure 41: Principe de fonctionnement du refractomètre différentiel (DRI)



#### 4.3.4.2. Validation d'un protocole analytique SEC-MALS

Dans une étape préalable à l'utilisation de la SEC-MALS pour l'étude de l'impact des différentes conditions de postraitement sur la fraction des oligomères contenue dans les bio-huiles, il a été nécessaire de valider le protocole analytique en donnant réponse à diverses questions, que l'on peut résumer comme suit :

- Peut-on qualifier et quantifier les oligomères de lignine pyrolytique (LP)?
- Quelle est la valeur du paramètre  $(dn/dc)$  ?
- Quelle est la méthode d'intégration plus pertinente des signaux RI et MALS obtenues ?
- Quelle est l'influence de la méthode d'extraction ?

Pour la validation du protocole analytique nous avons choisi trois échantillons (à différentes concentrations en lignine pyrolytique) obtenus de la PF de la sciure du BW (750-2000 $\mu$ m) dans le dispositif laboratoire sous des conditions opératoires du réacteur identiques. Les caractéristiques de trois échantillons sont détaillées dans le Tableau 22. Notons que les deux tests ont été effectués en utilisant un FHT.

Tableau 22 : Nomenclature et description des échantillons utilisés pour la validation du protocole SEC-MALS.

référence	Echantillon	description
HP	bio-huile complète % wt. H <sub>2</sub> O = 31	Bio-huile complète récupérée de l'étage principal de condensation sous la configuration standard
FO	Bio-huile fractionnée % wt. H <sub>2</sub> O = 5,6	Bio-huile récupère de la 1 <sup>ère</sup> étage du système de condensation étagée. Les conditions du système de condensation étagée sont détaillées dans l'ANNEXE 10.
LP	Extrait de LP % wt. H <sub>2</sub> O = 0	Un précipât de LP produit à partir des deux échantillons de bio-huile (HP et FO) suivant un protocole adapté du protocole standard détaillé dans l'ANNEXE 6.

La validation du protocole analytique a été menée en trois étapes, soit:

- 1) Extraction de la LP à partir de deux échantillons de bio-huile produits (HP et FO) et calcul de sa teneur en LP par méthode de précipitation dans l'eau.
- 2) Détermination de la valeur du paramètre (dn/dc) pour les trois échantillons et étude de l'évolution de sa valeur au cours du temps.
- 3) Caractérisation quantitative et qualitative par la méthode d'analyse SEC+MALS

Les résultats obtenus de ces trois étapes sont discutés dans les paragraphes suivants.

#### 4.3.4.2.1. Détermination du rendement en LP par précipitation

Dans un premier temps, les extraits de LP ont été produits par précipitation dans l'eau à partir de deux échantillons, HP et FO. Afin d'éviter toute contamination de l'extraits de LP, nous avons modifié le protocole original en simplifiant certaines étapes. Le protocole suivi est détaillé dans l'ANNEXE 6. Les rendements de précipitation de la LP (par la suite appelé ; teneur en LP) obtenus pour les deux échantillons sont montrés dans le Tableau 23.

**Tableau 23 : Teneur en LP obtenu pour le HP et FO. Le ratio de précipitation correspond à la masse d'échantillon sur le volume d'eau utilisé (g/ml). Le rendement en pertes est défini comme la masse de produit collé sur les parois de la verrerie utilisée.**

	Ratio précipitation	rendement	Pertes
HP	3/500	15,5 ± 2,1	3,9 ± 1,6
FO	1,5/500	34,0 ± 2,2	14,6 ± 2,1

Le rendement de précipitation de la LP obtenu pour la HP est cohérent avec les valeurs typiquement signalés dans la littérature pour la PF de sciure de hêtre<sup>74,143,334</sup>. D'après Pollard et al.<sup>128</sup>, le rendement des « insolubles à l'eau » de fraction organique récupérée dans les deux premiers étages du système de condensation étagée résulte dans une valeur autour du 45% wt (sur base brute), ce qui est dans la même gamme que la valeur en LP obtenue pour la FO.

#### 4.3.4.2.2. Détermination du dn/dc

Comme mentionné précédemment, connaître la valeur exacte du paramètre (dn/dc) est indispensable pour déterminer la valeur absolue de masse molaire par SEC-MALS. Le paramètre (dn/dc) correspond au coefficient directeur d'une droite d'étalonnage (équation 10) construite à partir d'une gamme de solutions à concentration connue.

$$\Delta n = \left( \frac{dn}{dc} \right) * c \quad \text{Equation 10}$$

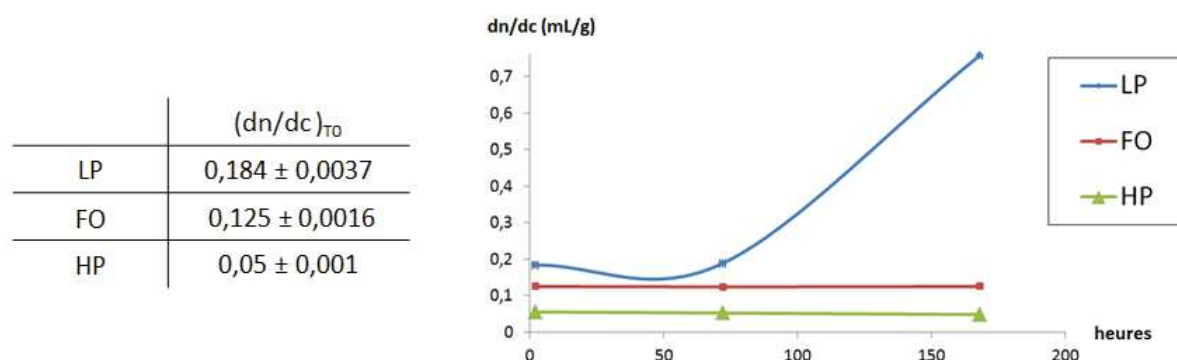
Avec (Δn) la différence d'indice de réfraction et (c) la concentration de l'échantillon. Les concentrations et le protocole suivi sont détaillés dans l'ANNEXE 6. Chaque analyse a été effectuée un minimum de deux fois. L'évolution du paramètre (dn/dc) au cours du temps a été vérifiée par la

réinjection des solutions dans d'intervalles de temps correspondant à : 2 heures (T0+2h), 2 jours (T0+2j) et 1 semaine (T0+7j). Ces valeurs sont illustrées dans la Figure 42.

La valeur du paramètre (dn/dc) obtenue pour l'extrait de lignine (LP) est dans la même gamme que les valeurs typiquement indiquées pour des lignines natives dans la littérature<sup>347-350</sup>. En revanche, nous observons une diminution de la valeur de ce paramètre pour les échantillons de FO et HP ce qui est en ligne avec « la concentration en lignine » de chaque échantillon.

L'étude de l'évolution du paramètre (dn/dc) au cours du temps a confirmé la stabilité des solutions au minimum dans un intervalle de 24 heures après la préparation. Notons la forte augmentation produite en la valeur du (dn/dc) de la solution de LP à partir de 2 jours. Un comportement similaire a été observé par l'équipe de Contreras et al.<sup>347</sup> et pourrait s'expliquer par des phénomènes d'agrégation au sein de la solution.

Figure 42 : Valeurs du paramètre (dn/dc) déterminées à T0+2h et son évolution au cours du temps.



#### 4.3.4.2.3. Analyse MALS

Dans l'étape finale, nous avons conduit l'analyse SEC-MALS. Les analyses sont réalisées sur quatre échantillons :

- Des extraits de LP précipitée de la HP et de la FO
- La HP et la FO elles-mêmes.

Toutes les solutions sont préparées avec THF<sup>h</sup> comme solvant stabilisé avec BHT<sup>i</sup> (250mg/L) à une concentration de 5mg/mL pour éviter saturation de la colonne. Afin de s'assurer la répétabilité, les solutions d'un même échantillon ont été préparées et injectées au minimum de 3 fois.

#### Détermination des intervalles d'intégration

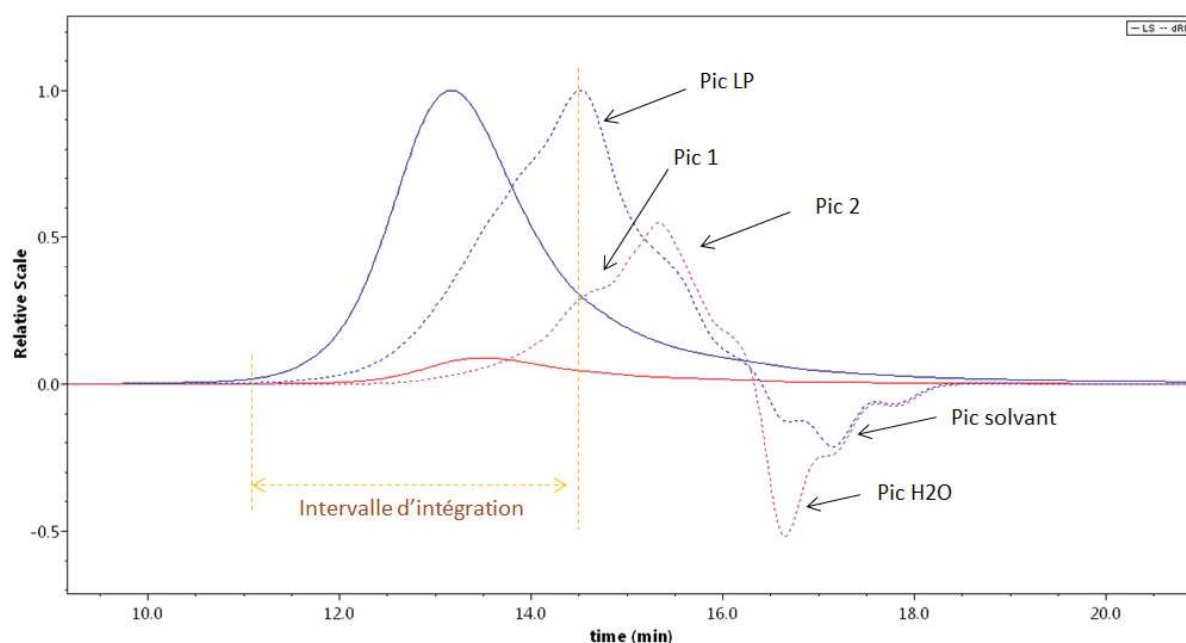
La Figure 43 illustre les chromatogrammes correspondants au détecteur MALS (signal LS) et au détecteur DRI (signal DRI) pour les échantillons de HP et l'extrait LP. Une analyse comparative des chromatogrammes DRI entre les deux échantillons nous permet de conclure :

<sup>h</sup> Tetrahydrofuran

<sup>i</sup> 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol

- L'échantillon de LP présente un seul pic que l'on peut considérer comme de la lignine pure. Au contraire, l'échantillon de HP présente une distribution bimodale. Dans ce dernier cas et, malgré la coélution des pics, il est possible de différencier deux pics, que par la suite on appellera pic 1 et pic 2.
- L'absence du pic 2 dans le chromatogramme de LP indique que les espèces éluées dans l'intervalle du pic 2 sont des espèces solubles dans l'eau.
- Le temps d'élution correspondant au maximum du pic LP est coïncident avec le temps d'élution du pic 1 du HP.

**Figure 43 : Chromatogrammes LS (continu) et DRI (pointillé) correspondants aux échantillons de LP (bleu) et BO (rouge). La ligne discontinue (jaune) délimite l'intervalle d'intégration. Notons que les signaux LS montrés correspondent avec le signal enregistré par une photodiode sans filtre interférométrique.**



Sur la base de ces observations nous avons borné l'intervalle d'intégration pour les échantillons de bio-huile (HP) et de l'extrait de LP de la bio-huile entre :

- Le début du volume d'élution, entre 10-11min
- La valeur maximale du pic de la LP, entre 14-15 min.

Suivant cette méthodologie nous avons fixé les intervalles d'intégration pour les échantillons de FO et son extrait de LP. Les chromatogrammes sont détaillés dans l'ANNEXE 6.

#### Détermination du taux de recouvrement

La concentration du soluté à chaque volume d'élution est déterminée à partir de la réponse DRI et de la valeur du paramètre ( $dn/dc$ ). Pour un volume d'injection déterminé, il est possible de convertir l'aire du signal DRI renfermée dans un intervalle en une valeur de masse. Le taux de recouvrement est défini donc, comme le rapport entre la valeur de masse calculé par le logiciel et la masse théorique injectée dans le système. La méthode de calcul du taux de recouvrement est détaillée dans l'ANNEXE 6. Les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau 24.

**Tableau 24: Taux de recouvrement du pic 1 (R1) pour les échantillons bruts de HP et FO et ses extraits de LP correspondants.**

Référence	R1 (wt% bh)	R1*2 (wt% bh)
HP	7,2 ± 0,3	14
Ext. LP de HP	57 ± 6	114
FO	16,1 ± 0,12	32
Ext. LP de FO	54 ± 5	108

Comme attendu, les taux de recouvrement augmentent dans l'ordre : HP < FO < Extraits de LP, ce qui confirme son dépendance avec la concentration en lignine de l'échantillon. Nous constatons un faible écart-type pour les échantillons bruts (HP et FO), ce qui contraste avec les valeurs plus élevées des écart-types obtenus pour les extraits en LP. Dans ce dernier cas, la méthode suivie de précipitation plus mise en solution est, probablement, à l'origine de l'augmentation de l'incertitude.

Notons que les valeurs des taux de recouvrement calculées pour les échantillons brutes HP et FO correspondent à la moitié de la valeur de la teneur en LP obtenue par précipitation dans l'eau. En base à cette observation et, sous l'hypothèse d'une distribution gaussienne des pics, nous avons déterminé une teneur théorique en LP en appliquant un facteur deux à la valeur du taux de recouvrement (voir Tableau 24). Les valeurs théoriques de teneur en LP coïncident dans les deux cas (HP et FO) avec les valeurs obtenues par la méthode de précipitation.

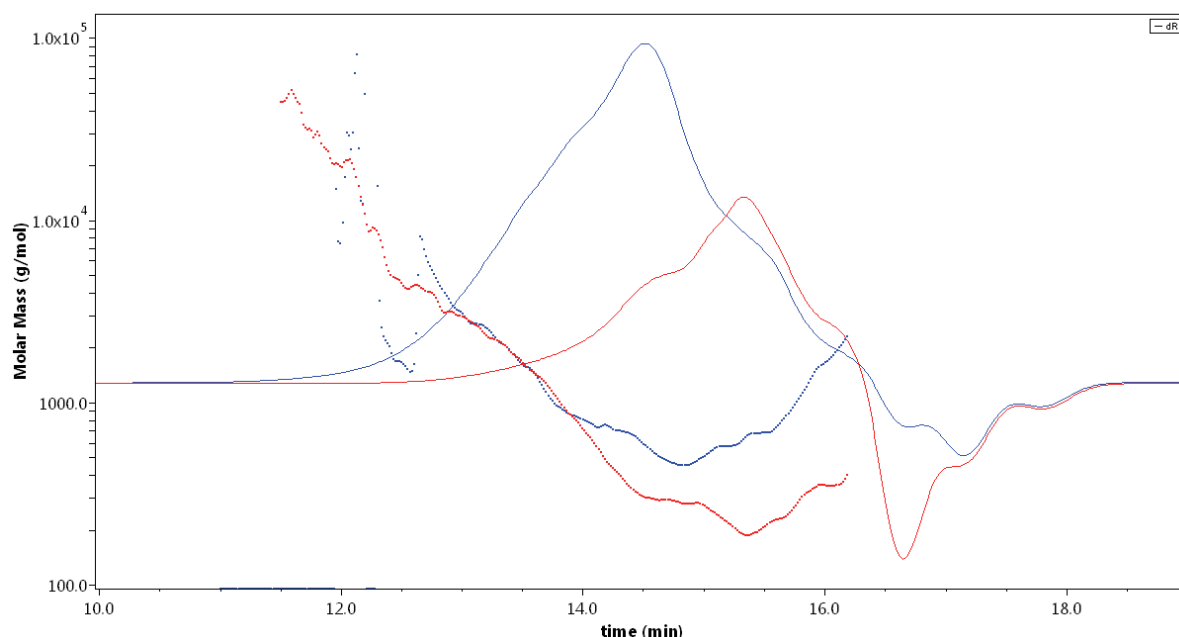
#### Détermination de la Masse Molaire Absolue (Mw) et de la Distribution de Masse Molaire (DMw) par la méthode MALS

Comme dit précédemment le détecteur MALS permet de déterminer la Mw et DMw ainsi que le rayon de giration moyen pour un volume d'élution déterminé. La Figure 44 illustre la DMw obtenue pour l'échantillon de BO et l'extrait de LP. En générale, les deux échantillons montrent une DMw typique d'un hétéro-polymère caractérisée par une diminution constante de la masse molaire avec le temps d'élution. Dans le deux cas, la DMw est comprise dans une gamme ente 200 et 2000 g.mol<sup>-1</sup>, ce qui est en ligne avec la gamme indiquée par groupe de Meier<sup>184,185</sup> pour la LP extraite d'une bio-huile de hêtre.

En outre ces résultats permettent de conclure que :

- La tendance croissante observée dans la DMw à partir de 15 min confirme que le seuil inférieur de détection MALS est situé à 200 g.mol<sup>-1</sup>.
- L'écart significatif entre les deux DMw dans l'intervalle entre 14 et 15 minutes indique un plus forte degré de compactation dans le cas de l'extrait de LP.
- La forte dispersion des valeurs de Mw pour l'extrait de LP entre la minute 11 et 12,5, peut être attribuée à un petit pic négatif au début du pic du signal LS. Déjà décrit dans l'ANNEXE 6, l'arrivée des premières espèces chimiques de caractère fluophore à la cellule du MALS génère une certaine absorption à la longueur d'onde de la source. Notons que les valeurs négatives de Mw n'ont pas été prises en compte par le logiciel pour le calcul de la masse molaire moyenne de l'intervalle.

Figure 44 : Chromatogrammes DRI (continu) et distribution masse molaire (pointille) obtenus pour l'échantillon de LP (bleu) et BO (rouge).



Enfin, le Tableau 25 illustre les valeurs moyennes de la masse molaire, exprimée en nombre (Mn) et poids (Mw), rayon de giration (Rz) et de l'indice de polydispersion (IPD), pour les quatre échantillons.

Tableau 25 : Valeurs moyennes de la masse molaire et du rayon de giration déterminés dans l'intervalle correspondante au pic1 pour les quatre échantillons.

Référence	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Rz (nm)	IPD (Mw/Mn)
HP	0,58 ± 0,05	0,98 ± 0,12	29,5 ± 0,5	1,7
LP extraite HP	1,18 ± 0,07	1,64 ± 0,10	51,0 ± 0,2	1,4
FO	0,89 ± 0,05	1,49 ± 0,08	27,9 ± 0,5	1,7
LP extraite FO	0,91 ± 0,10	1,37 ± 0,12	46,4 ± 0,2	1,5

Ces résultats indiquent une valeur de Mw moyenne pour la HP de 980 g.mol<sup>-1</sup>, ce qui est cohérent avec la valeur déterminée par SEC pour une bio-huile issue de la PF du hêtre<sup>182</sup>. Notons qu'une molécule de masse molaire équivalente, serait constituée de 4 à 6 motifs aromatiques. En revanche, cette valeur contraste avec les valeurs de Mw plus élevées obtenues pour le reste des échantillons. Ce résultat pourrait être expliqué par l'agrégation et compactation des oligomères lors de la précipitation. En effet l'écart entre les DMw observée dans l'intervalle entre 14 et 15 min (Figure 44) indique que, pour un même volume d'élution hydrodynamique, les oligomères de LP présentent une Mw plus élevée. Il est donc, possible d'affirmer que la précipitation de la LP favorise l'agglomération des oligomères ayant des Mw entre 200-800 g.mol<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus pour les valeurs du rayon hydrodynamique (Rz) confirment, malgré l'incertitude, le phénomène d'agrégation pour les échantillons de LP.

Les valeurs des indices de polydispersion (IPD) dans les volumes d'élution considérés sont proches à l'unité. Ces résultats sont en ligne avec les valeurs de IPD déterminées par le groupe de Meier<sup>182</sup> mais différent significativement avec les valeurs de IPD déterminées pour des lignines techniques<sup>349</sup>, ce qui met en relief les différences entre les deux types de polymères.



#### 4.3.4.3. Développement d'une méthode d'intégration pour l'étude des variations de la distribution de masse molaire des bio-huiles.

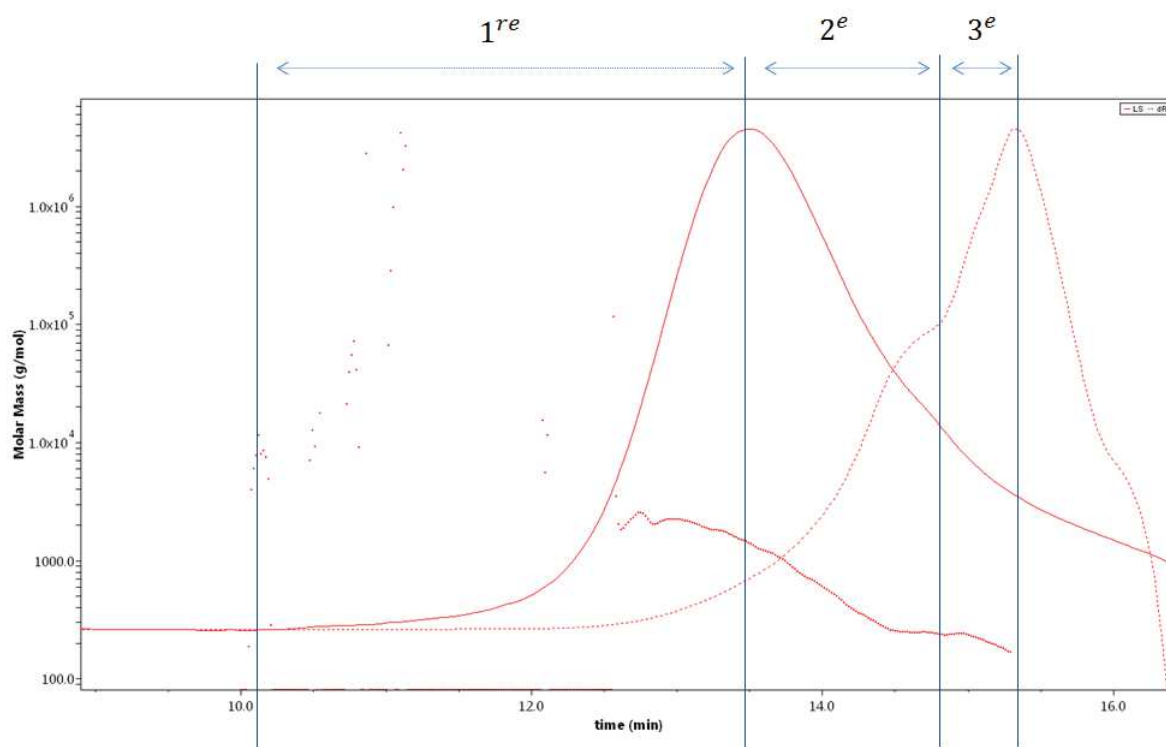
Le couplage des détecteurs SEC+RI+ALS rends possible la caractérisation quantitative et qualitative des polymères pour chaque volume d'élution.

Afin de compter avec un indicateur quantitatif des modifications qui peuvent se produire dans les différentes tranches de la distribution de Mw, nous avons établi une méthode d'intégration constituée par 3 intervalles. Prenant comme exemple l'échantillon de HP, nous présentons dans la Figure 45 la méthode d'intégration améliorée.

Dans cette méthode d'intégration nous avons défini 3 intervalles :

- 1<sup>re</sup> intervalle : cet intervalle va du début du signal LS jusqu'à sa valeur maximale et englobe les premiers volumes d'élution, c'est-à-dire, les polymères de masse molaire élevée.
- 2<sup>e</sup> intervalle : cet intervalle va du pic du signal LS jusqu'à l'intersection des signaux RI entre le Pic LP et le deuxième pic.
- 3<sup>e</sup> intervalle : cet intervalle va de la fin du deuxième intervalle jusqu'à la valeur maximale du deuxième pic du signal RI.

**Figure 45 : chromatogrammes LS (continu) et RI (discontinu), et courbe de la distribution de la masse molaire (pointillé) pour l'échantillon de HP. Les divisions correspondent aux différents intervalles d'intégration.**





---

### III - Etude de l'impact de la FHT sur les produits de pyrolyse et la composition chimique des huiles

---



## 1. Introduction

Comme il a été exposé auparavant (chapitre I, section 8.1), les auteurs qui ont étudié la FHT des vapeurs de PF s'accordent sur le fait que l'intégration d'un FHT dans un système conventionnel est une méthode efficace pour l'élimination des particules solides dans les bio-huiles. Ceci résultant en une réduction significative des phénomènes de vieillissement des bio-huiles au cours de stockage. Ainsi, l'efficacité de la FHT sur l'élimination de particules solides ayant été déjà prouvée, cette question ne sera pas abordée dans nos travaux. En revanche, seulement les plus récents travaux ont mis en évidence des modifications de la composition chimique des bio-huiles filtrées, ce que, d'après ces auteurs, serait une conséquence des réactions secondaires des vapeurs de PF dans l'unité de FHT. Néanmoins, il est difficile d'identifier les mécanismes à l'origine de ces réactions en raison de :

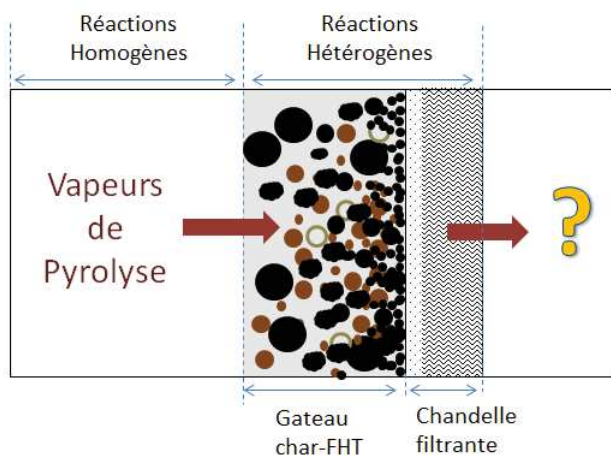
- La méthodologie expérimentale utilisée qui consiste généralement dans la comparaison des résultats de tests de filtration avec des tests de référence effectués sans filtre.
- L'hétérogénéité des paramètres opératoires et des techniques de caractérisation des bio-huiles utilisées entre les différentes études.

L'objectif principal de ce chapitre est d'identifier les mécanismes des réactions secondaires à l'intérieur du FHT (Figure 46) et, d'évaluer leur influence sur les rendements des produits de pyrolyse et leurs compositions chimiques.

Pour répondre à cet objectif, nous avons mené plusieurs campagnes expérimentales à l'échelle pilote et laboratoire suivant trois méthodologies expérimentales différentes que nous décrivons dans la section suivante. Ces trois méthodologies expérimentales ont permis d'étudier séparément l'impact de trois paramètres :

- La température de filtration.
- L'épaisseur de la couche du char-FHT.
- La composition de la biomasse originale et notamment, sa teneur en matières inorganiques.

Figure 46 : Schéma conceptuel des réactions secondaires à l'intérieur de l'unité de FHT.



Ce chapitre est divisé en deux volets.

Un **premier volet** où nous présentons les résultats d'un total de 18 tests conduits à deux échelles suivant trois méthodologies expérimentales différentes à partir de deux types de biomasse : la sciure de hêtre (BW) et des tiges de tournesol broyées (SFS). Ce premier volet a été structuré en quatre sections.

- Dans la **première section** nous détaillons les propriétés physico-chimiques des particules de charbon récupérées sur le filtre et leur influence sur la perte de charge générée à travers le filtre.
- Dans la **deuxième section** nous présentons les résultats d'une étude menée à l'échelle pilote de l'impact de l'introduction d'une unité de FHT dans un système de PF conventionnel sur les rendements des principaux produits de pyrolyse.
- Dans la **troisième section** nous présentons les résultats d'une étude à l'échelle laboratoire des effets des réactions hétérogènes catalysées par le char-FHT sur les rendements et la composition chimique des bio-huiles.
- Dans la **quatrième section** nous présentons les résultats d'une étude des réactions hétérogènes des vapeurs de PF par contact avec un char-FHT de différente origine. Ici, l'enjeu scientifique a été notamment d'étudier la réactivité de la couche de charbon accumulée sur le FHT vis-à-vis des vapeurs de pyrolyse.

Un deuxième volet, en vue d'une application industrielle, s'intéresse aux phénomènes qui conduisent au colmatage du FHT et, la réponse des chandelles filtrantes vis-à-vis de cycles successifs d'utilisation et régénération.

## 2. Paramètres opératoires et méthodologies expérimentales

Les paramètres opératoires et la nomenclature pour l'ensemble des tests sont détaillés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Paramètres opératoires pour l'ensemble des tests conduits à échelle pilote et laboratoire.

Paramètre	Echelle pilote						Echelle laboratoire			
Température React. pyrolyse (°C)	500						500			
$\Delta P_{\text{support}}^{(e)}$ à $T_{\text{FHT}}$ (mbar)	14-28						25,2			
Température FHT, $T_{\text{FHT}}$ (°C)	-	400	500	-	400	500	450			
biomasse	BW (750-2000 $\mu\text{m}$ )			SFS (<2000 $\mu\text{m}$ )			BW (<500 $\mu\text{m}$ )		SFS (<2000 $\mu\text{m}$ )	
Nomenclature test	BW <sup>(a)</sup>	BW400	BW500	SFS <sup>(a)</sup>	SFS400	SFS500	$\mu\text{-BW1}$ à $\mu\text{-BW5}^{(b)}$	SFS-char+ BW-vap <sup>(d)</sup>	$\mu\text{-SFS1}$ à $\mu\text{-SFS5}^{(b)}$	BW-char+ SFS-vap <sup>(c)</sup>
Biomasse per test (kg)	3,94	3,63	3,65	3,76	8,52	7,34	0,1			
Durée test (h)	5,0	4,0	4,1	3,8	8,1	7,7	1,0			
Nombre consécutifs des tests	1						5	1	5	1
$\xi$ (g <sub>char</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>FHT</sub> ) <sup>(f)</sup>	0	0,017	0,020	0	0,135	0,143	0,056	0,124	0,115	0,079

<sup>(a)</sup> test référence conduits sans FHT, <sup>(b)</sup> 5 test consécutifs avec accumulation charbon sur le FHT, <sup>(c)</sup> 1 test conduit après la série  $\mu\text{-BW5}$  sans élimination de la couche de charbon du FHT, <sup>(d)</sup> 1 test conduit après la série  $\mu\text{-SFS5}$  sans élimination de la couche de charbon, <sup>(e)</sup> Perte de charge générée par une chandelle du FHT avant utilisation, <sup>(f)</sup> Valeurs calculées à partir de la masse de charbon accumulée sur le FHT à la fin de chaque test ou de la série de tests consécutifs.

Il est important de remarquer que les conditions opératoires du réacteur de pyrolyse n'ont pas été modifiées de sorte qu'il est possible de considérer une composition chimique constante des vapeurs de PF à l'entrée de l'unité de FHT. Constatons également que des valeurs équivalentes ont été retenues entre les deux échelles pour certains des paramètres opératoires du système, tels que : le temps de séjour des vapeurs de pyrolyse, la vitesse superficielle de filtration sur le FHT. Enfin, notons que dans le cas des tests menés à l'échelle laboratoire, la température du réacteur catalytique (laissé vide) a été maintenue 20°C au-dessous de la température du FHT afin de limiter le craquage homogène des vapeurs dans le réacteur catalytique.

Rappelons que par souci de simplicité, nous utiliserons le terme char-FHT pour désigner le charbon récupéré à la surface du FHT. Egalement, nous utiliserons le terme char-Cy, pour désigner le charbon récupéré du cyclone.

La perte de charge produite par l'accumulation du char-FHT ( $\Delta P_{\text{char}}$ ) a été calculée selon l'équation 11 sous l'hypothèse d'une perte de charge constante à travers le support ( $\Delta P_{\text{support}}$ ). La perte de charge à

travers le support était supposée égale à celle mesurée sur la chandelle vierge avant l'introduction de la biomasse dans le dispositif.

$$\Delta P = \Delta P_{\text{support}} + \Delta P_{\text{char}}$$

Equation 11

Le paramètre  $\xi$  ( $\text{g}_{\text{char}}/\text{cm}^2_{\text{FHT}}$ ) est défini comme le rapport entre la masse du char-FHT après chaque test et la surface externe de la chandelle filtrante. Ce paramètre est un indicateur du temps de contact des vapeurs avec la couche de char-FHT.

Les paragraphes suivants détaillent les trois méthodologies expérimentales suivies dans cette étude.

**Tests FHT « simples » à l'échelle pilote :** Quatre tests de FHT ont été conduits à deux températures de filtration : 400°C et 500°C. Les rendements des produits et la composition en gaz obtenus dans les tests de FHT ont été comparés aux résultats de tests de référence conduits sous le système de pyrolyse conventionnel. L'incertitude expérimentale pour l'ensemble de résultats a été déterminée à partir de trois tests menés dans des conditions identiques sous la configuration de double cyclone du système conventionnel avec du hêtre.

**Tests FHT « séquencés » à l'échelle laboratoire :** Avec l'objectif d'isoler les effets des réactions secondaires hétérogènes générées par l'accumulation du char-FHT sur les rendements et la composition chimique des bio-huiles, deux séries,  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS, de cinq tests consécutifs chacune, ont été menées à échelle laboratoire suivant la méthodologie exposée précédemment (chapitre 2, section 2.2.1). En résumé, la bio-huile a été récupérée après chaque test de la série contrairement à la couche du char-FHT qui a été conservée tout au long de la série. L'incertitude expérimentale a été déterminée pour l'ensemble des résultats à partir de trois tests menés dans des conditions identiques sous la configuration de référence avec du hêtre.

**Tests FHT « croisés » à l'échelle laboratoire :** Deux tests ont été menés avec l'objectif d'étudier la réactivité de la couche de charbon accumulée sur le FHT vis-à-vis des vapeurs de pyrolyse produits à partir d'une biomasse différente de la biomasse d'origine du charbon. Le premier test, par la suite nommé « BW-char+SFS-vap », a été effectué à la fin de la série  $\mu$ -BW de sorte que des vapeurs de tournesol ont traversé le lit de char-FHT accumulé tout au long de la série  $\mu$ -BW. De la même manière, le test « SFS-char+BW-vap » a été effectué à la fin de la série  $\mu$ -SFS de sorte que des vapeurs du hêtre ont traversé le lit de char-FHT accumulé tout au long de la série  $\mu$ -SFS.

### 3. Etude des propriétés du charbon et perte de charge

Dans cette section, nous détaillons les propriétés physico-chimiques des charbons récupérés après les séries  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS. Etant donné leur rôle comme catalyseur des réactions hétérogènes, nous dédions une attention spéciale au contenu en matières inorganiques du char-FHT, et en particulier aux espèces majoritaires, c'est-à-dire : les éléments alcalins et alcalinoterreux (EAA) et la silice (Si).

Dans un deuxième temps, nous discutons l'influence de l'accumulation du char-FHT sur les valeurs de perte de charge à travers le filtre ( $\Delta P_{\text{char}}$ ) pour l'ensemble des tests à échelle pilote et laboratoire. L'enjeu ici est notamment d'évaluer l'impact des propriétés physico-chimiques des particules de char-FHT sur la perte de charge à travers le filtre  $\Delta P_{\text{char}}$ .

#### 3.1. Caractérisation physico-chimique des particules de charbon

Les résultats des analyses immédiates et du dosage des matières inorganiques ICP-AES des échantillons de char-Cy et char-FHT récupérés après les séries  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS sont présentés dans le Tableau 27 et discutés dans les paragraphes suivants.

**Tableau 27 : Caractérisation physique-chimique des charbons collectés après les séries  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS.**

Biomasse	Bois hêtre (BW)		Tiges tournesol (SFS)	
Propriétés/Type charbon	Cyclone	FHT	Cyclone	FHT
Teneur en volatiles (%wt bs)	18,1 $\pm$ 0,3	20,8 $\pm$ 0,4	10,8 $\pm$ 0,7	14,1 $\pm$ 0,2
Teneur cendres (%wt bs)	7,10 $\pm$ 0,4	15,7 $\pm$ 0,1	16,3 $\pm$ 0,2	20,3 $\pm$ 0,3
Carbone fixe <small>par différence</small>	74,8 $\pm$ 0,7	63,5 $\pm$ 0,5	73,6 $\pm$ 0,9	65,3 $\pm$ 0,7
Distribution inorganiques (%wt bs)				
SiO <sub>2</sub>	0,81 $\pm$ 0,25	1,23 $\pm$ 0,74	5,06 $\pm$ 1,61	2,62 $\pm$ 0,33
K <sub>2</sub> O	0,99 $\pm$ 0,03	0,84 $\pm$ 0,13	2,63 $\pm$ 0,08	2,48 $\pm$ 0,03
CaO	1,41 $\pm$ 0,05	1,66 $\pm$ 0,21	2,89 $\pm$ 0,16	4,74 $\pm$ 0,01
MgO	0,30 $\pm$ 0,002	0,34 $\pm$ 0,06	1,13 $\pm$ 0,07	1,44 $\pm$ 0,04
Na <sub>2</sub> O	0,03 $\pm$ 0,002	0,04 $\pm$ 0,03	0,40 $\pm$ 0,07	0,41 $\pm$ 0,08

Les écart-types correspondent à deux ou quatre déterminations.

D'après ces résultats on observe qu'indépendamment de la biomasse utilisée, le char-FHT présente une teneur plus importante en cendres et volatiles par rapport au char-Cy. La valeur plus élevée en cendres des particules du char-FHT peut s'expliquer par la tendance des matières inorganiques à s'accumuler sur les particules de plus petites tailles<sup>351</sup>. La teneur en volatiles plus élevée du char-FHT peut s'expliquer par la condensation de molécules organiques à la surface du char.

En ce qui concerne l'exploitation des résultats du dosage ICP-AES, nous avons utilisé deux expressions de la concentration : soit, en valeur absolue par rapport à la masse totale de l'échantillon (Tableau 27), soit, en valeur relative calculée à partir de la masse totale des éléments inorganiques quantifiés par ICP-AES (Figure 47).

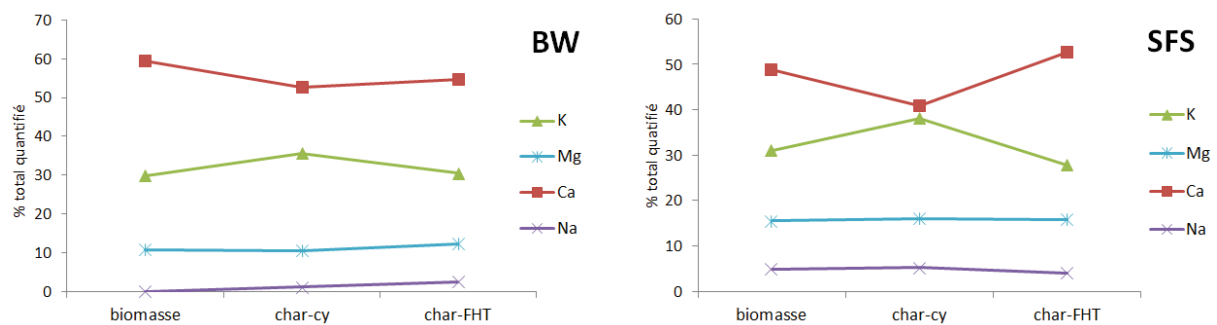


Suivant la première option, la comparaison des valeurs de concentration des EAA dans les échantillons de char-cy et char-FHT par rapport à la biomasse originale (voir Tableau 8), confirme la tendance générale des matières inorganiques à s'accumuler dans les particules du charbon lors de la réaction de PF. Cette tendance est indépendante de l'espèce de biomasse.

Suivant la deuxième option, nous présentons dans la Figure 47 la distribution des EAA déterminée par rapport à la masse totale des EAA (silice exclu) quantifiée dans les échantillons de biomasse, du char-cy et du char-FHT. Nous avons préféré exclure la SiO<sub>2</sub> en raison de la forte incertitude introduite par l'utilisation du sable comme agent fluidisant dans le réacteur de PF. Ces résultats nous permettent d'affirmer que :

- La distribution des EAA n'est pas modifiée par rapport à celle de la biomasse originale ( $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ ).
- La distribution des EAA reste finalement très proche entre les charbons de BW et SFS.

Figure 47: Distribution des EAA (exprimée en % sur le total analysé) pour les échantillons de biomasse, char-cy et char-FHT.



### 3.2. Variation de la perte de charge au cours des tests de FHT

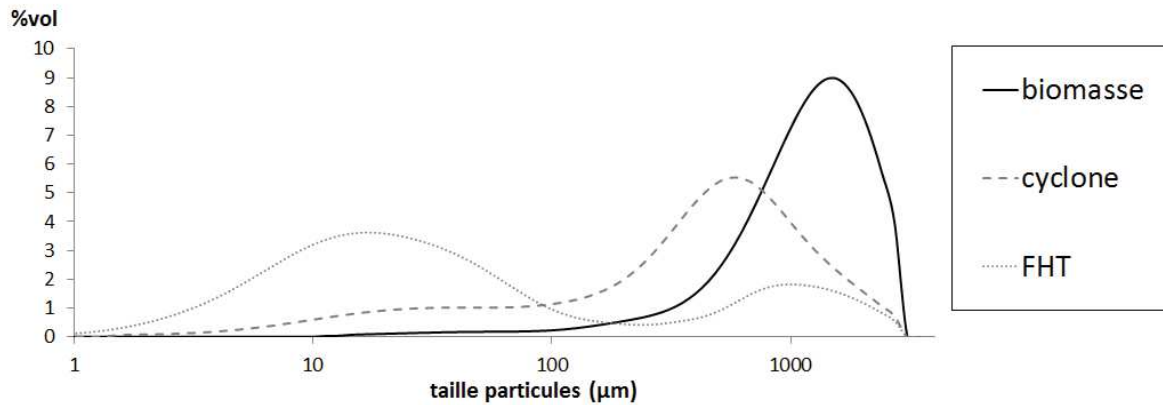
Les propriétés physico-chimiques des particules accumulées sur la couche poreuse du char-FHT déterminent sa perméabilité et donc, la perte de charge dans l'intérieur du FHT. Parmi ces propriétés, la taille des particules est un des paramètres le plus déterminant.

Rappelons que l'ensemble des tests de FHT effectués dans nos travaux, ont été effectués avec un cyclone placé à la sortie du réacteur de pyrolyse, en amont de l'unité de FHT. Sous cette configuration, plus du 90% des particules entraînées avec le flux de vapeurs ont été systématiquement piégées par le cyclone. Par conséquent, les particules du char-FHT récupérées autant à l'échelle pilote qu'à l'échelle laboratoire, ont présenté une granulométrie comprise entre 1-100µm avec un diamètre moyen situé entre 10-30 µm.

A titre d'exemple nous illustrons dans la Figure 48 les distributions granulométriques des échantillons de biomasse, du char-cy et du char-FHT, récupérés lors du test SFS400. Sur la base de ces résultats il est possible d'affirmer que l'utilisation d'un FHT en aval du cyclone augmente l'efficacité du système d'élimination des particules. Cette complémentarité dans l'élimination des particules solides peut avoir une implication pratique importante compte tenu de la diminution de l'efficacité des cyclones lors du « scaling-up » des unités<sup>124</sup>, en particulier, pour la séparation de microparticules ( $dp < 10\mu\text{m}$ ).

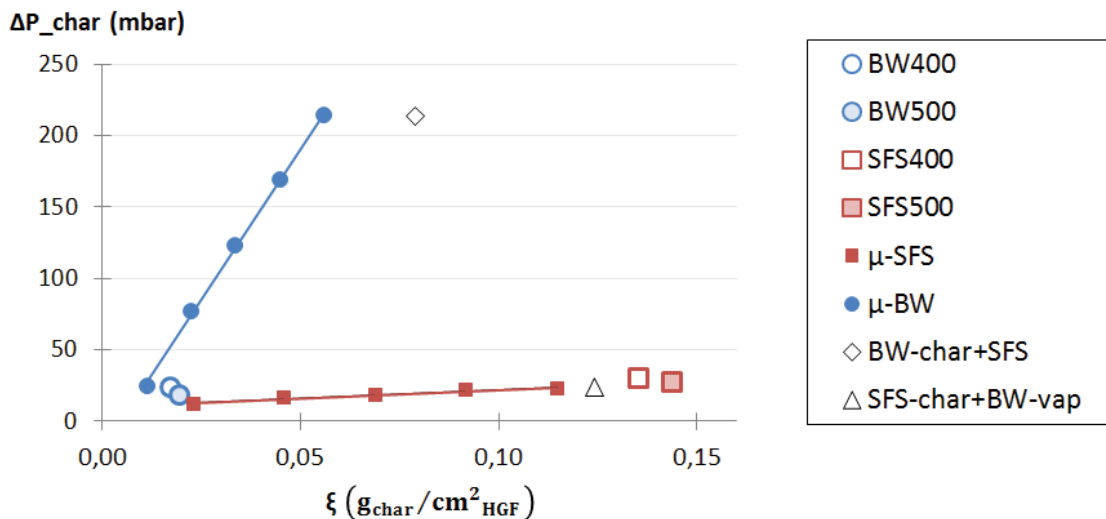
De plus, étant donné la tendance des matières inorganiques à s'accumuler dans la fraction des solides de plus petite taille, l'utilisation d'une unité de FHT en complément au cyclone est, donc, indispensable pour éviter le transport de matières inorganiques vers les bio-huiles.

Figure 48 : Distribution granulométrique des échantillons de biomasse, de charbon du cyclone et du char-FHT récupérés après le test SFS400 à échelle pilote.



Les valeurs de la perte de charge produite par accumulation de char-FHT ( $\Delta P_{\text{char}}$ ) pour l'ensemble de tests menés dans cette étude sont illustrées dans la Figure 49, représentées en fonction de la valeur du paramètre  $\xi$  ( $\text{g}_{\text{char}} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{FHT}}$ ). Rappelons que le paramètre  $\xi$  peut être corrélé avec l'épaisseur de la couche du char-FHT. Les tendances observées pour la perte de charge sont discutées dans les paragraphes suivants.

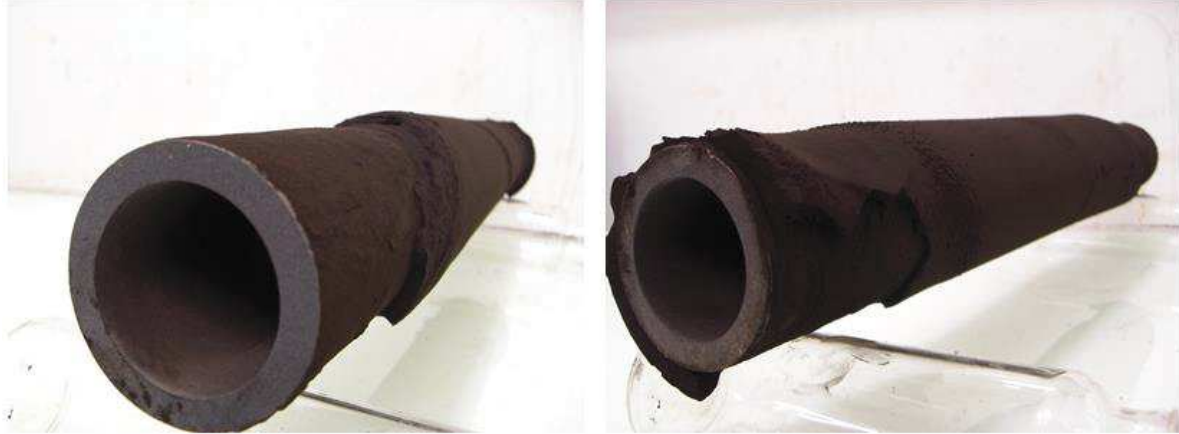
Figure 49 : Perte de charge totale mesurée entre l'entrée et la sortie du FHT pour les expériences à échelle pilote et laboratoire conduites dans l'étude de la FHT.



**A l'échelle pilote**, la faible teneur en fines particules de la biomasse utilisée dans les tests BW400 et BW500 a conduit à la formation d'une couche du char-FHT de faible épaisseur (1-2mm) et à une augmentation de la  $\Delta P_{\text{char}}$  jusqu'à une valeur de 24 et 18 mbar, respectivement. En revanche, le haut contenu en fines particules de la biomasse SFS (<2000µm), utilisée dans les tests SFS400 et SFS500, a produit une couche homogène de char-FHT de 1-2cm d'épaisseur. La valeur de  $\Delta P_{\text{char}}$  pour ces deux tests a résulté en 26 et 22 mbar, respectivement. Une inspection visuelle de la chandelle après le test

SFS400 a révélé une couche de charbon fragile et facilement détachable du support (Figure 50). Au contraire, la couche de charbon formée après le test SFS500 a montré un aspect plus cohésif. Cette dernière n'a pas pu être retirée du support qu'à l'aide d'une spatule.

Figure 50 : Etat de la chandelle filtrante après le test SFS400.



A l'échelle laboratoire, la haute teneur en fines de deux biomasse a conduit à une épaisseur de la couche de charbon entre 1-2 cm pour les deux séries ;  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS (voir Figure 51). Dans les deux cas, l'inspection visuelle des chandelles après les séries a révélé une couche de charbon fragile et facilement détachable du support.

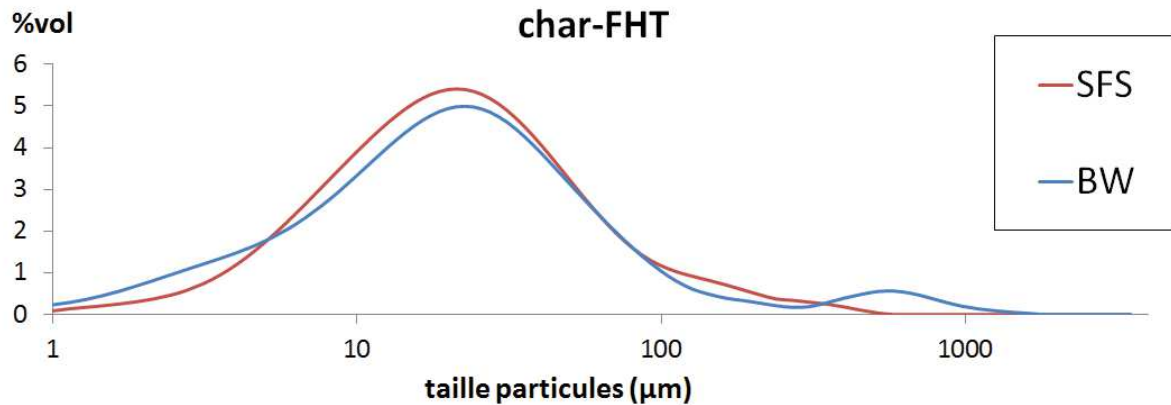
Figure 51 : Etat de la chandelle filtrante après les séries  $\mu$ -SFS (gauche) et  $\mu$ -BW (droite). Notons que les fragments de charbon détachés de la chandelle lors de son extraction du carter du filtre ont été récupérés et pesés. La masse de ces fragments a été additionnée à la masse du charbon totale récupérée sur le filtre ( $m_{\text{char-FHT}}$ ).



Les distributions granulométriques des échantillons de char-FHT récupérés après les séries  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS ont été illustrés dans la Figure 52. Globalement nous observons des distributions granulométriques très proches. Néanmoins, ces résultats confirment une teneur en très fines particules ( $dp < 10 \mu\text{m}$ ) plus élevée pour l'échantillon correspondant à la série  $\mu$ -BW. La forte présence de ces particules micrométriques et possiblement sub-micrométriques dans le cas de la

série  $\mu$ -BW, peut expliquer la rapide augmentation de la perte de charge à travers le filtre observée au cours de cette série (voir Figure 49).

Figure 52: Distribution granulométrique des échantillons de char-FHT récupérés après les séries  $\mu$ -SFS et  $\mu$ -BW. Dans le deux cas la médiane de la distribution



### 3.3. Conclusion partielles

La teneur en matières inorganiques et volatiles est plus élevée dans le char récupéré sur le FHT que dans le cyclone. Néanmoins, la teneur en EAA, reste dans les deux charbons, similaire à celle de la biomasse originale.

L'utilisation d'un cyclone en amont du FHT a conduit à une distribution granulométrique des char-FHT similaire dans les différents tests de filtration à échelle pilote et laboratoire. En revanche, l'épaisseur de la couche de char-FHT est fortement dépendante de la teneur en fines particules dans la biomasse originale.

Les valeurs de perte de charge du filtre au cours des séries  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS à échelle laboratoire ont montré des tendances divergentes, avec une augmentation très prononcée dans le cas de la série  $\mu$ -BW. Cette augmentation peut s'expliquer par la teneur plus élevée en très fines particules dans le cas du BW ( $<500\mu\text{m}$ ).

## 4. Etude à l'échelle pilote de l'impact du FHT sur les rendements et la composition des gaz

### 4.1. Tests de référence : BW et SFS

Les rendements des principaux produits de pyrolyse et gaz non-condensables pour l'ensemble des tests menés à l'échelle pilote sont détaillés dans le Tableau 28 et discutés dans les paragraphes suivants.

Tableau 28 : Rendements des produits de pyrolyse et gaz calculés pour l'ensemble des tests à échelle pilote.

	BW	BW400	BW500	SFS	SFS400	SFS500	Ecart-type
<i>Rendements Produits %</i>							
<b>Organique</b>	39	36,5	34	24	19	15	± 1,0
<b>Eau</b>	22	22	19,5	21	21	21	± 0,5
<b>Légers</b>	8	7	9	5	7,5	9,5	± 2,6
<b>Solides</b>	14	14	15	22	25	25	± 1,8
<b>Gaz</b>	14,5	14,8	16,0	15,6	16,0	19,5	± 1,3
<b>Total</b>	97	94	93,5	88	89	89,5	± 0,4
<i>Rendement Gaz %</i>							
<b>CO<sub>2</sub></b>	9,0	8,8	8,2	11,3	12,1	12,8	± 0,5
<b>CO</b>	4,7	5,1	6,6	3,7	3,9	5,1	± 0,5
<b>CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub></b>	0,7	0,8	1,3	0,5	0,7	1,5	± 0,1
<b>H<sub>2</sub></b>	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,07	± 0,003

<sup>(a)</sup> Ecart-types calculés à partir de trois répétitions du test BW.

Les bilans de matière des tests conduits à partir du hêtre bouclent autour de 95%. Pour le test BW, les valeurs des rendements obtenus sont en ligne avec des résultats obtenus dans des systèmes équivalents et dans des conditions opératoires similaires<sup>265,334</sup>.

Dans le cas des tests conduits avec des tiges du tournesol, les bilans de matière bouclent à 90%. Cet écart peut être attribué à la perte de masse provoquée par la formation des dépôts sur les parois du système de condensation. Nous avons, après récupération à l'acétone et évaporation du solvant, déterminé un rendement pour cette perte de masse. Cependant, l'incertitude liée à la méthode de récupération empêche son incorporation au bilan. Les rendements obtenus pour le test de référence SFS sont en ligne à ceux obtenus par le groupe de Stahl et al.<sup>341</sup>. L'écart observé dans les rendements de solides et gaz par rapport à nos résultats, peut être expliqué par la forte teneur en cendres de leur biomasse et à la différence en la technologie du réacteur de pyrolyse.

La comparaison entre les rendements obtenus pour les tests SFS et BW confirme l'influence de la teneur en matières inorganiques de la biomasse sur les mécanismes de la réaction de pyrolyse. Ainsi des réactions de carbonisation et polymérisation sont catalysées en présence des matières inorganiques conduisant à une augmentation du rendement en solides et une réduction du rendement en organique. Ces réactions ont lieu dans l'intérieur du réacteur de PF comme résultat (a) des interactions intra-particulaires pendant la décomposition de la particule de

biomasse<sup>95,99,101,102,352–354</sup> et, (b) des interactions extra-particulaires entre les vapeurs et les particules de charbon<sup>155,165,166</sup>.

En outre, il a été démontré que ces réactions entraînent une l'augmentation du rendement en eau<sup>155</sup>. Cependant, nous observons des rendements d'eau similaires pour les tests BW et SFS. Ce résultat inattendu peut être expliqué par la faible efficacité de la chaîne de condensation à échelle pilote pour la condensation des molécules volatiles telles que l'eau. La mesure de la teneur en eau dans les plongeurs de la ligne d'échantillonnage après chaque test serait, donc, nécessaire afin de diminuer l'incertitude en la détermination du rendement total en eau dans ce dispositif.

## 4.2. Impact de la FHT sur les rendements des produits

Les rendements obtenus pour les tests de filtration à haute température ont été inclus dans le Tableau 28 et sont discutés dans les paragraphes suivants.

En général, nous observons une augmentation du rendement de légers et gaz en détriment du rendement organique, en particulier pour les tests menés à partir du SFS. Cette tendance est accentuée avec l'augmentation de la température de filtration. Néanmoins, et malgré la valeur élevée des trois paramètres (température de filtration, épaisseur de la couche de char-FHT et, teneur en matière inorganiques de la biomasse) atteints dans le test SFS500, les variations dans les rendements individuels demeurent inférieures à 10%, ce qui est en ligne avec les valeurs signalées dans la littérature<sup>256,260,261,264,265,355</sup>.

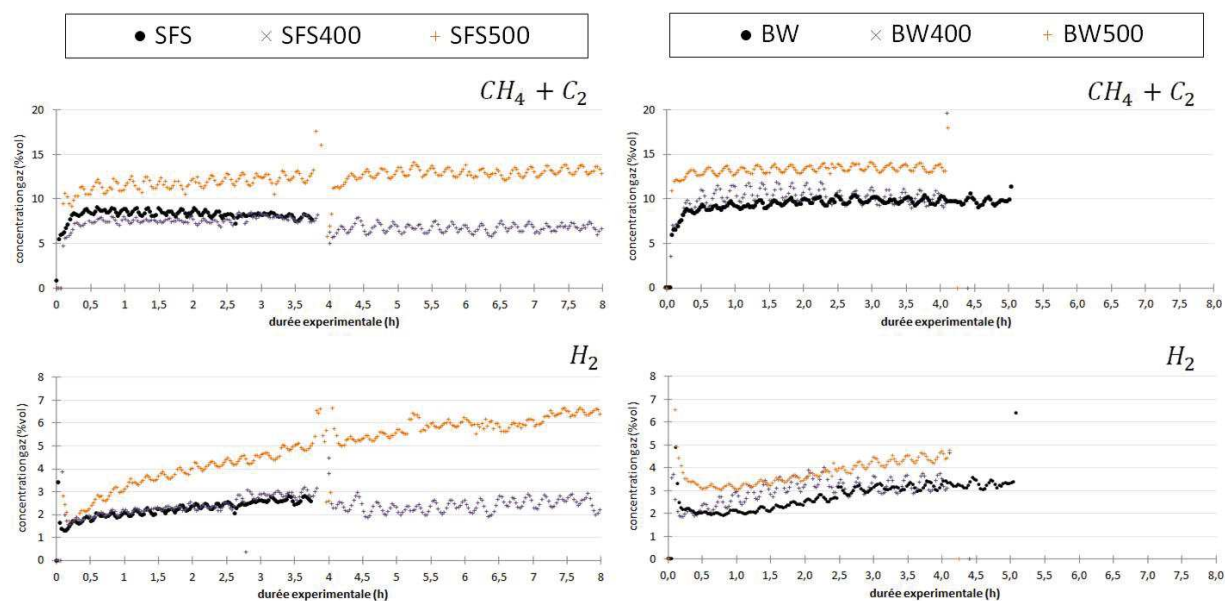
La faible variation des rendements en gaz observée pour les tests BW400 et SFS400 confirme l'impact marginal de la FHT sur les produits de PF à 400°C. En revanche, dans le cas des tests de filtration conduits à 500°C, nous avons observé une augmentation considérable des rendements en H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>. Quant au rendement de CO<sub>2</sub>, nous avons constaté un comportement dépendant de l'espèce de biomasse car il augmente dans le cas du test SFS500 et diminue pour BW500.

Les compositions volumiques instantanées de H<sub>2</sub> et la somme (CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>) ont été illustrées dans la Figure 53. Comme exposé auparavant (chapitre I, section 4.2) ces gaz sont reconnus comme des indicateurs des réactions secondaires des vapeurs de PF.

D'un côté, la faible variation de la concentration de CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub> au cours des test de filtration démontre que les réactions de craquage ont lieu principalement en phase homogène, favorisées par l'augmentation de la température et du temps de séjours des vapeurs dans l'intérieur du carter du FHT.

D'un autre côté, la tendance croissante observée pour la concentration de H<sub>2</sub> avec l'accumulation du char-FHT, notamment pour le test SFS500, confirme que des réactions de re-polymérisation et condensation sont catalysées sur la surface des particules du char-FHT. En outre, nous pouvons constater une augmentation très faible de la concentration en H<sub>2</sub> dans les deux premières heures des tests de référence BW et SFS. Cette augmentation est probablement due à l'accumulation du charbon dans le réacteur.

Figure 53 : Concentration volumiques instantanées pour l'ensemble des tests menés à échelle pilote.



Le Tableau 29 détaille les rendements des différents étages du système de condensation pour l'ensemble des tests. Ces résultats montrent que l'introduction d'une unité de FHT dans un système de PF conventionnelle entraîne une diminution du rendement des étages F1 et F3 et une augmentation du rendement des étages F4 et Légers. Cette tendance est accentuée avec l'augmentation de la température de filtration.

Tableau 29 : Rendements des liquides des différents étages du système de condensation des vapeurs de pyrolyse pour l'ensemble des tests effectués à échelle pilote. Les rendements sont exprimés en % (sur biomasse brute).

Rendements %	BW	BW400	BW500	SFS	SFS400	SFS500	Ecart-type
F1	8,2	4,9	6,2	7,5	5,5	2,2	± 0,5
F2	21,7	23,6	22,7	21,2	20,8	19,8	± 1,2
F3	28,8	26,7	22,1	14,8	11,9	11,1	± 0,2
F4	1,4	3,1	8,9	1,9	2,0	2,7	± 1,0
Légers	8,3	7	8,9	4,9	7,5	9,5	± 2,6
Total Liquides	68,5	65,4	68,7	50,4	47,7	45,3	± 2,3

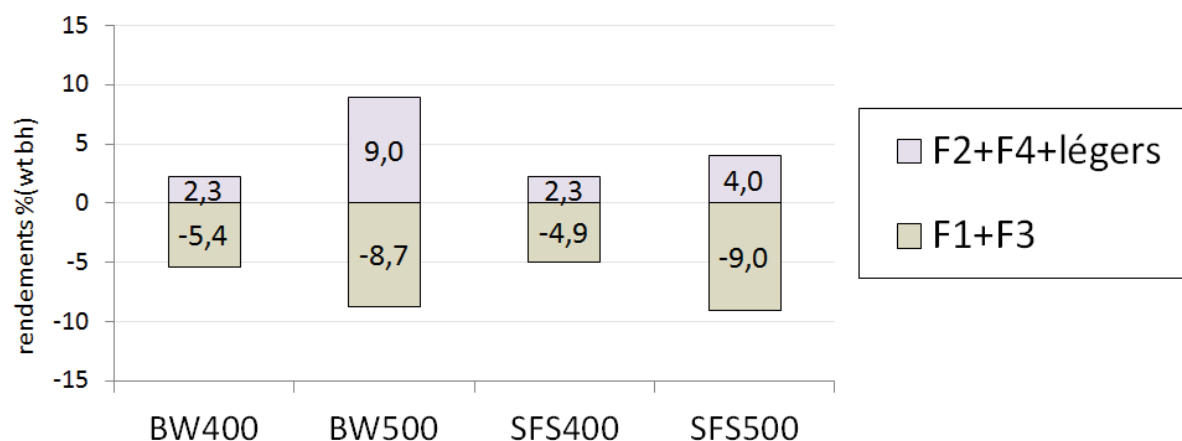
Afin de compter avec une vision plus claire de l'impact de la FHT sur la composition des vapeurs nous avons assemblé les rendements des différents étages dans deux groupes :

- Un premier groupe constitué par les étages F1 et F3. Ce groupe rassemble la majorité des molécules et oligomères organiques transportées sous forme d'aérosols.
- Un deuxième groupe constitué par les étages F2, F4 plus la masse estimée en légers. Ce groupe rassemble une grande partie de l'eau produite lors de la pyrolyse et aussi les molécules de très faible masse molaire, p.ex. : formaldéhyde, Acide acétique, méthanol...

Suivant cet agroupement, nous représentons dans la Figure 54 la différence entre la valeur obtenue dans les tests de référence BW et SFS, et la valeur obtenue dans les tests de FHT.



Figure 54 : Variations des rendements de la somme des étages (F1+F3) et (F2+F4+Légers) pour les tests de FHT.



Globalement, à l'exception de la valeur du groupe (F2+F4+Legers) pour le test à 500°C, nous constatons des variations équivalentes entre les tests conduits à partir du hêtre et des tiges de tournesol à une même température.

A 400°C, nous observons une variation pour les deux groupes très similaire entre les tests BW400 et SFS400. Compte tenu de l'écart de la valeur du paramètre  $\xi$  entre les tests BW400 et SFS400 (voir Tableau 26), il peut être conclu, qu'à cette température, les réactions secondaires hétérogènes produites sur la surface des particules de char-FHT sont négligeables par rapport aux effets des réactions secondaires homogènes produites dans le carter du FHT.

A 500°C, le rendement du groupe (F1+F3) diminue notablement pour les deux tests BW500 et SFS500. En revanche, le rendement du groupe (F2+F4+Legers) montre une augmentation notable uniquement dans le cas du test BW500, ce qui contraste avec la différence de la valeur du paramètre  $\xi$  entre les deux tests. Ce résultat anomal pourrait indiquer une certaine susceptibilité des vapeurs de hêtre à réagir avec le support céramique de la chandelle filtrante. Néanmoins, des tests complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

En résumé, en ligne avec les travaux de recherche conduits par M.Milhe<sup>73</sup>, ces résultats corroborent le rôle prépondérant de la température de FHT dans la détermination de l'activité catalytique du char-FHT. Ainsi, dans le but de préserver le rendement liquide, il est nécessaire d'opérer le FHT au-dessous de 500°C.

Enfin, ces résultats appellent à une étude plus complète sur l'impact des trois paramètres de la FHT (température, paramètre  $\xi$ , teneur en inorganiques de la biomasse) sur les rendements et la composition chimique des bio-huiles. Néanmoins, afin de pouvoir isoler les effets de chaque paramètre et, de déterminer les mécanismes des réactions secondaires, la méthodologie expérimentale doit être adaptée.

## 5. Etude à l'échelle laboratoire des réactions hétérogènes sur la couche du char-FHT

Suivant la méthodologie déjà exposée (section 2), deux séries de 5 tests consécutifs ont été conduites sur le dispositif à échelle laboratoire dans le but d'isoler les effets des réactions hétérogènes catalysées par le char-FHT sur les produits de pyrolyse et la composition chimique des bio-huiles. Les deux séries,  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS, ont été effectuées à une température intermédiaire de filtration (450°C) afin de réduire l'extension des réactions homogènes observés pour les tests BW500 et SFS500, tout en promouvant l'action catalytique du char-FHT.

A la différence du dispositif pilote, les bilans de matière bouclent au 95% indépendamment de la biomasse utilisée. Les rendements pour les tests menés dans cette étude ont été exprimés en % massique (sur biomasse brute) et représentés en fonction du paramètre  $\xi$  ( $\text{g}_{\text{charbon}}/\text{cm}^2_{\text{FHT}}$ ). Les tendances obtenues pour la série  $\mu$ -BW ont été extrapolées linéairement.

### 5.1. Impact des réactions hétérogènes sur les rendements

Les rendements des principaux produits de pyrolyse et les compositions volumiques des gaz obtenus dans les deux séries,  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS, ont été illustrés dans la Figure 55 et discutés dans les paragraphes suivants.

En général, l'accumulation de char-FHT produit une diminution du rendement organique et une augmentation du rendement en eau et gaz, en particulier pour la série  $\mu$ -BW. Les rendements en légers et solides n'ont pas été inclus car ils ont été calculés à partir de la masse accumulée à la fin de la série au prorata de la masse de biomasse utilisée par test, résultant ainsi dans des valeurs moyennes du rendement de : 14,8% et 26% pour les solides et, de : 6,0% et 5,8% pour les légers pour lors des séries  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS, respectivement.

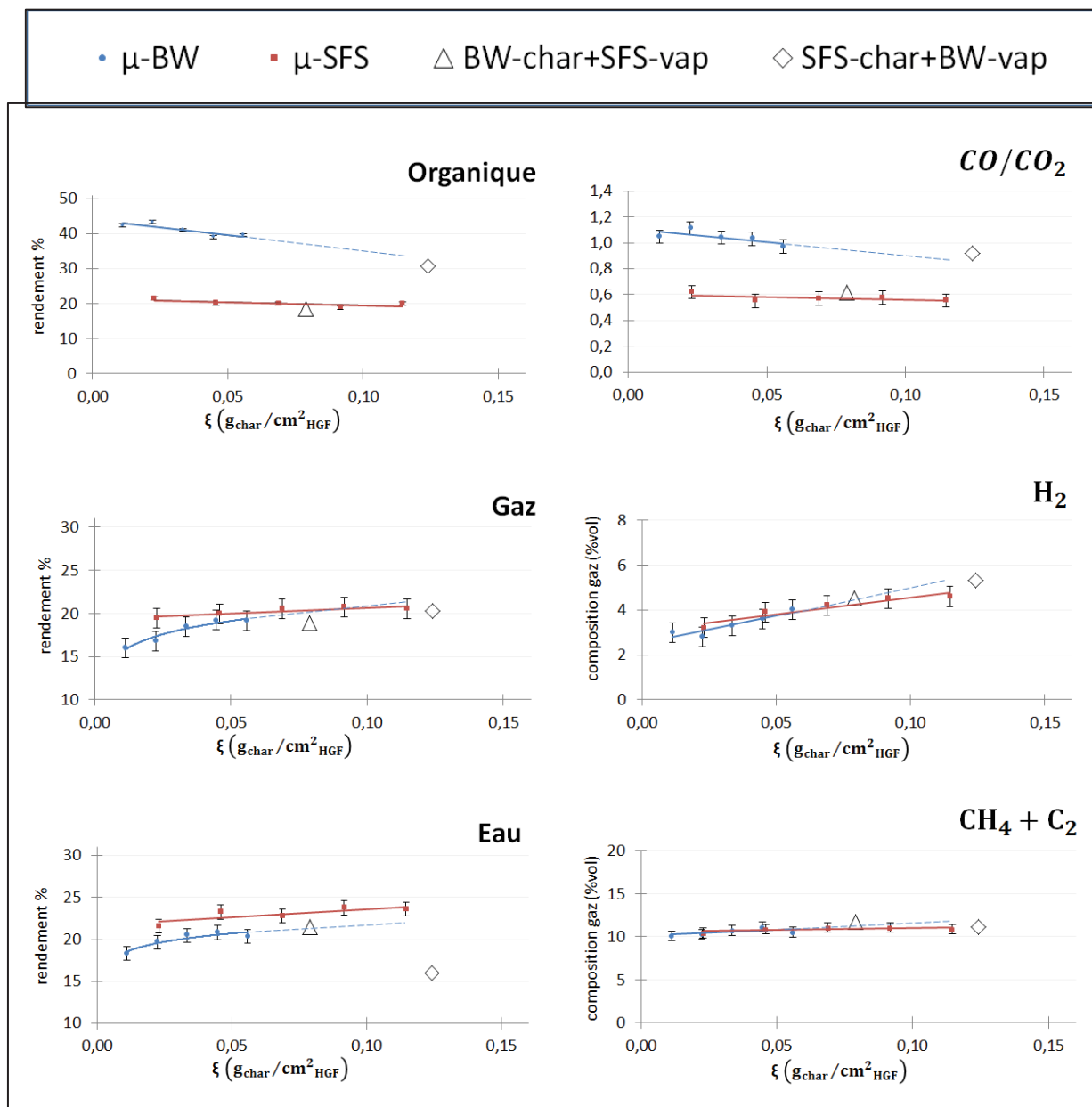
Les tendances observées pour les gaz confirment les mécanismes proposés dans l'étude à l'échelle pilote.

D'un côté, la faible variation de la production de  $\text{CH}_4 + \text{C}_2$  avec l'accumulation du charbon confirme que les réactions de craquage ont lieu en phase homogène majoritairement.

D'un autre côté, l'augmentation graduelle de la concentration de  $\text{H}_2$  avec l'accumulation du charbon sur le FHT confirme que des réactions hétérogènes de re-polymérisation et condensation sont catalysées sur la surface de particules du char-FHT. Ce mécanisme est soutenu par la valeur plus élevée en volatiles déterminée pour le char-FHT par rapport au char-Cy (voir Tableau 27).

Enfin, la diminution de la valeur du ratio  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , particulièrement importante pour la série  $\mu$ -BW, se produit par une forte augmentation de la concentration de  $\text{CO}_2$  au cours de cette série.

Figure 55 : Rendements des produits (gauche) et composition volumiques (droite) pour l'ensemble des tests FHT conduits à échelle laboratoire. Le rapport CO/CO<sub>2</sub> a été calculé à partir des compositions volumiques de deux gaz.



## 5.2. Impact des réactions hétérogènes sur la composition chimique des bio-huiles

Dans cette section nous détaillons l'impact de la FHT sur la composition chimique des bio-huiles récupérées de deux séries,  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS, à l'aide de deux techniques d'analyse complémentaires :

- La GC/MS pour l'analyse des molécules volatiles ( $<200 \text{ g.mol}^{-1}$ ).
- La SEC-MALS pour l'analyse de la fraction d'haute masse moléculaire ( $>200 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

### 5.2.1. Impact des réactions hétérogènes sur la fraction volatil des bio-huiles

Les résultats pour les différents groupes de molécules quantifiées par GC/MS sont illustrés dans la Figure 56, représentés en fonction du paramètre  $\xi$  ( $\text{g}_{\text{char-FHT}}/\text{cm}^2_{\text{FHT}}$ ). Les rendements de chaque molécule ont été détaillés dans l'ANNEXE 11.

Dans le cas de la série  $\mu$ -BW, nous constatons une augmentation significative du rendement en cétones et dérivés de la lignine qui contraste avec la réduction notable des aldéhydes, en particulier, du glycolaldéhyde et du formaldéhyde. Pour la série  $\mu$ -SFS, aucune tendance significative ne se dégage avec l'accumulation du char-FHT. A l'appui de ces résultats et des études disponibles en la littérature, nous proposons dans les paragraphes suivants plusieurs mécanismes réactionnels.

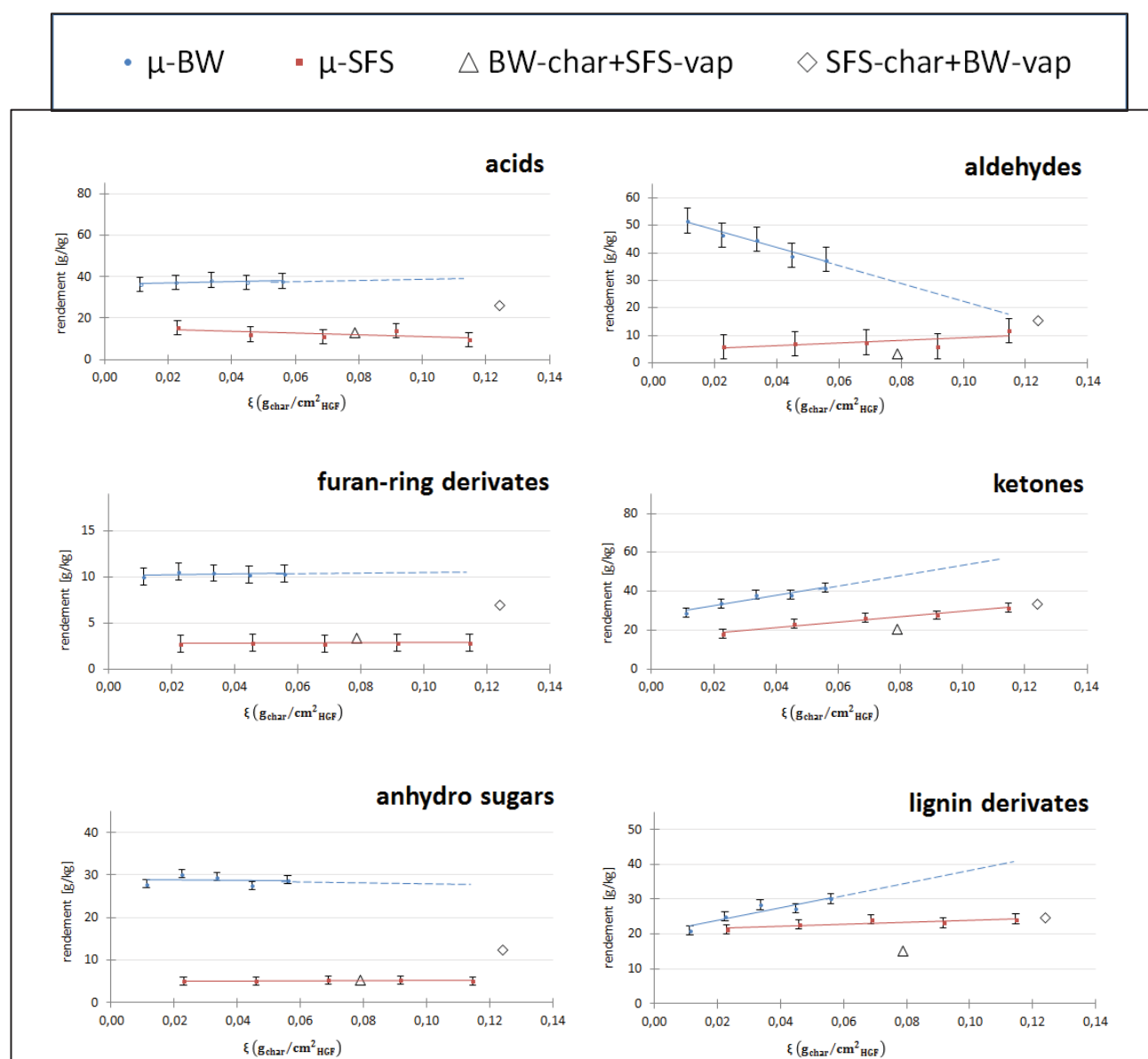
En premier lieu, la diminution du rendement des aldéhydes de faible masse moléculaire en parallèle à l'augmentation du rendement en cétones, observée en particulier pour la série  $\mu$ -BW, peut être attribuée à l'activité catalytique des espèces contenant le cation divalente  $\text{Ca}^{2+}$ , p.ex., les oxalates ou les silicates, très abondantes dans le charbon de pyrolyse<sup>83,356</sup>. Concernant l'activité catalytique du  $\text{Ca}^{2+}$ , deux mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature. D'un côté, selon Mahadevan et al,<sup>357</sup>, la présence de  $\text{Ca}^{2+}$  catalyse à haute température des réactions de cétonation des acides carboxyliques conduisant à la production de cétones linéaires et cétones cycliques. Sous cette hypothèse, une tendance décroissante du rendement du groupe des acides aurait dû être observée. Cependant, il se peut que cette diminution ait été compensée par production des acides lors de la décomposition de la lignine<sup>100</sup>. L'augmentation significative de la production de  $\text{CO}_2$  au cours de la série  $\mu$ -BW appuie cette hypothèse. D'un autre côté, en ligne avec les travaux du groupe de DeSisto et al,<sup>97</sup>, l'augmentation du rendement en cétones pourrait résulter des réactions de cyclisations et déshydratation de l'acide « D-Isosaccharinic » produit de la décomposition catalysée par le cation  $\text{Ca}^{2+}$  des unités de glucose ou xylose. Dans ce cas, l'augmentation progressive de la production d'eau appuie cette hypothèse.

En deuxième lieu, bien que le rendement du groupe anhydro-sucres ne montre pas une variation significative, nous constatons une augmentation du rendement du levoglucosan (LVG) et le 1,4 :3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose (DGP), en particulière pour la série  $\mu$ -BW. Cette augmentation est atténuée par la diminution progressive du rendement du troisième composant du groupe, le 1-hydroxy, (1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one (LAC). Ces résultats nous permettent de formuler une hypothèse selon laquelle l'interaction entre les aérosols, contenant les oligomères dérivés de la décomposition des carbohydrates<sup>80</sup>, et les EAA, en particulier le cation  $\text{Ca}^{2+}$ , présentes dans les

particules de charbon, résulterait dans la rupture de la liaison glycosidique des oligomères et pourtant, en une augmentation du rendement en LVG et DGP. La diminution observée du rendement du LAC est à l'appui de cette hypothèse, compte tenu de la réactivité de la fonctionnalité lactone à des environnement alcalines<sup>358</sup>.

Enfin, l'augmentation du rendement des dérivés de la lignine (phénols, guaïacols et eugénols) observée pour la série  $\mu$ -BW, peut être attribuée à la fragmentation d'oligomères dérivées de la lignine. Sous cette hypothèse et, de forme analogue au mécanisme proposé pour les anhydro-sucres, les oligomères dérivées de la décomposition de la lignine transportées sous forme d'aérosols, réagiraient à travers des mécanismes de fragmentation en la surface du char-FHT catalysés par la forte présence des EAA et, en particulier, du  $\text{Ca}^{2+}$ .

Figure 56 : Impact des réactions hétérogènes sur la fraction organique volatile analyse par GC/MS des bio-huiles.



### 5.2.2. Impact des réactions hétérogènes sur la fraction non-volatile des bio-huiles

Dans cette section nous abordons l'impact des réactions hétérogènes produites exclusivement par l'accumulation du char-FHT sur la fraction d'haute masse molaire présente dans les bio-huiles. Rappelons que la méthode analytique développée en SEC-MALS (chapitre II, Section 3) permet l'analyse quantitative et qualitative, en termes de : masse molaire moyenne ( $M_w$ ) et sa distribution ( $DM_w$ ), du pic identifié comme étant la lignine pyrolytique (par la suite appelée, pic-LP)

Les taux de recouvrement du pic-LP et les valeurs de la  $M_w$  moyenne, exprimée en nombre et masse et le degré de polymérisation, sont synthétisés dans le Tableau 30 pour les bio-huiles 1, 3 et 5 des séries  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS.

**Tableau 30 : Résultats des taux de recouvrement du pic-LP, masses molaires (nombre et masse) et indice de polydispersion (IPD) obtenus pour les tests 1, 3 et 5 des séries  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS.**

Reference	Taux de recouvrement du pic-LP (%)	$M_n \cdot 10^3$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w \cdot 10^3$ (g.mol <sup>-1</sup> )	IPD
$\mu$ BW-1	10,6 ± 0,001	0,67 ± 0,02	1,02 ± 0,07	1,52
$\mu$ BW-3	9,4 ± 0,001	0,73 ± 0,04	1,20 ± 0,11	1,64
$\mu$ BW-5	9,3 ± 0,001	0,80 ± 0,04	1,35 ± 0,09	1,68
$\mu$ SFS-1	16,9 ± 0,002	1,21 ± 0,05	1,61 ± 0,07	1,33
$\mu$ SFS-3	12,5 ± 0,011	1,44 ± 0,07	1,86 ± 0,10	1,29
$\mu$ SFS-5	10,0 ± 0,007	1,67 ± 0,06	2,35 ± 0,08	1,40

Tout d'abord, remarquons que la valeur de taux de recouvrement déterminée pour la bio-huile du test  $\mu$ -BW1 est légèrement supérieure à la valeur déterminée pour l'échantillon de HP lors de la validation de la méthode analytique (chapitre 3, Section 4.3.4). Cet écart peut être attribué à la différence de granulométrie de la biomasse utilisée<sup>74,143</sup>.

Une deuxième analyse des tendances au cours d'une même série révèle une diminution des taux de recouvrement au cours des séries, en particulier pour la série  $\mu$ -SFS. Cette diminution est accompagnée d'un incrément du 32% et 42% par rapport à la valeur initiale de la  $M_w$  du pic-LP au cours de la série pour les séries  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS, respectivement. Nous constatons également une augmentation de l'IPD pour les deux séries.

En complément aux résultats précédents, les chromatogrammes correspondants aux signaux RI et les distributions de la masse molaire ( $DM_w$ ) sont illustrés dans la Figure 57 et la Figure 58 pour les séries  $\mu$ -BW et  $\mu$ -SFS, respectivement. Les chromatogrammes RI ont été normalisés par rapport à la valeur maximale de chaque courbe.

Figure 57 : Courbes RI et distribution de la masse molaire déterminée par la méthode SEC-MALS pour les bio-huiles obtenus de la série  $\mu$ -BW, ( $\mu$ BW-1=violet,  $\mu$ BW-3=vert,  $\mu$ BW-5=bleu)

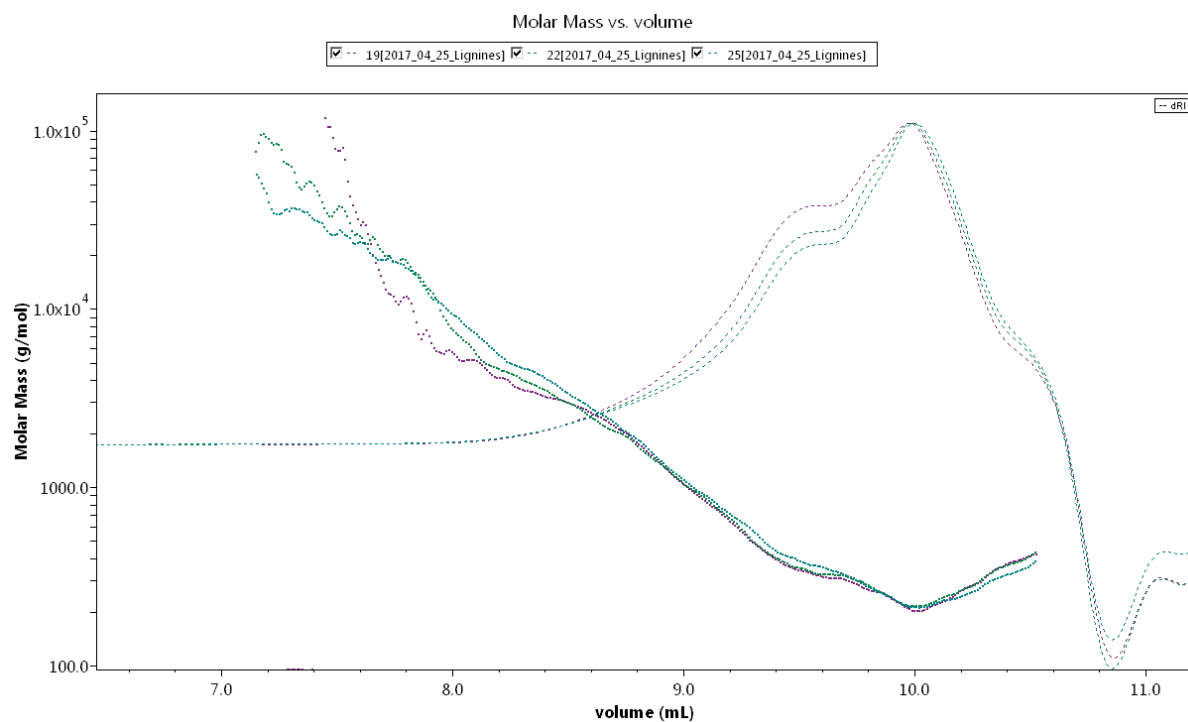
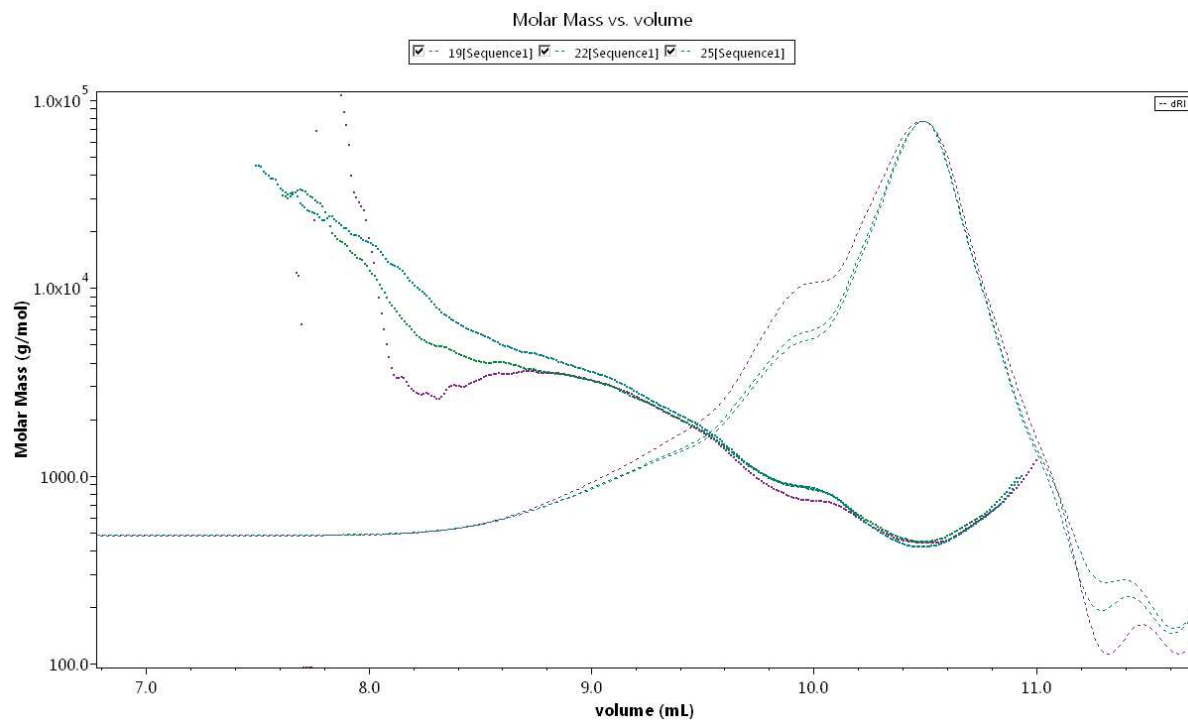


Figure 58: Courbes RI et distribution de la masse molaire déterminée par la méthode SEC-MALS pour les bio-huiles obtenus de la série  $\mu$ -SFS, ( $\mu$ SFS-1=violet,  $\mu$ SFS-3=vert,  $\mu$ SFS-5=bleu)





Une première comparaison des chromatogrammes RI entre la bio-huile issue de la pyrolyse du hêtre et celle issue de la pyrolyse de tiges de tournesol révèle une différence notable de la forme des courbes. Ainsi, les bio-huiles de la série  $\mu$ -SFS présentent une surface du deuxième pic plus importante que les bio-huiles de la série  $\mu$ -BW, ce qui est cohérent avec les différences dans la proportion de polymères CHL entre les deux biomasses (chapitre II, section 1).

Un examen en détail des courbes RI et DMw obtenues pour la série  $\mu$ -BW, indique :

- Une DMw qui varie entre 6000 et 200  $\text{g.mol}^{-1}$  pour le pic-LP entre 8-10mL.
- Une diminution du signal RI au cours de la série dans l'intervalle d'élution correspondante au pic-LP. Cet intervalle correspond aux masses molaires comprises entre 200 et 500  $\text{g.mol}^{-1}$ .
- Une DMw presque identique entre les trois échantillons compte tenu de la limite de précision de la méthode.

Un examen en détail des courbes RI et DMw obtenues pour la série  $\mu$ -SFS, indique :

- Une DMw qui varie entre 4000 et 400  $\text{g.mol}^{-1}$  pour le pic-LP entre 8,5-10,5mL.
- Un écart considérable du signal RI dans l'intervalle d'élution correspondante au pic-LP entre le test SFS-1 et les autres deux. Cet intervalle correspond aux masses molaires comprises entre 500 et 800  $\text{g.mol}^{-1}$ .
- Une DMw presque identique entre les trois échantillons compte tenu de la limite de précision de la méthode.

A l'appui de ces résultats il peut être conclu que l'accumulation du char-FHT entraîne une diminution de la teneur en LP dans la bio-huile indépendamment de l'espèce de biomasse utilisée. Cette diminution est accompagnée par une augmentation de la Mw dans l'intervalle du pic-LP.

Il est possible que cette relation inverse entre la quantité de LP et la valeur de Mw soit produite par la disparition de la fraction d'oligomères comprise dans la limite inférieure de l'intervalle d'intégration du pic-LP (dans une gamme entre 200-800  $\text{g.mol}^{-1}$ ), résultant ainsi, en une augmentation de la Mw moyenne calculée pour l'ensemble de l'intervalle du pic-LP.

### 5.3. Réactivité des vapeurs de PF ou activité du char-FHT ?

Dans cette section nous discutons les résultats de deux tests de FHT « croisés » conduits suivant la méthodologie décrite dans la section 2. Ces tests ont eu pour objectif d'étudier l'activité du char-FHT face aux vapeurs de PF produits à partir d'une biomasse différente de la biomasse d'origine du char-FHT. Les rendements, composition volumiques de gaz et composition GC/MS ont été inclus dans les figures des sections précédentes 5.1 et 5.2.

**BW-char+SFS-vap :** Globalement, ces résultats indiquent que le char-FHT du hêtre n'a pas un effet significatif sur les vapeurs de tournesol. Le rendement organique, gaz et eau obtenus, montrent les mêmes valeurs que pour le test  $\mu$ -SFS1. La bio-huile obtenue a présenté deux phases : une phase aqueuse (75%wt  $\text{H}_2\text{O}$ ) et une phase organique (15%wt  $\text{H}_2\text{O}$ ). Les valeurs du coefficient de distribution

entre phases et de la teneur en H<sub>2</sub>O de chaque phase ont été faiblement modifiées par rapport aux valeurs obtenues dans le test  $\mu$ SFS-1. Concernant les rendements des groupes GC/MS, seulement le groupe des dérivés de la lignine a montré une diminution significative compte tenu de l'incertitude expérimentale.

La faible réactivité des vapeurs de SFS au contact avec la couche du char-FHT pourrait s'expliquer par le haut degré des réactions secondaires que subissent les vapeurs de SFS à l'intérieur du réacteur de pyrolyse. Par conséquent, les vapeurs de SFS présentent une forte résilience vis-à-vis des réactions hétérogènes lors de leur passage à travers la couche de char-FHT. La diminution de la valeur du rendement du groupe des dérivés de la lignine peut être attribuée aux réactions de re-polymérisation et de condensation à la surface du char-FHT. La production plus importante de H<sub>2</sub> observée dans ce test appuie cette hypothèse.

**SFS-char+BW-vap** : Contrairement au cas précédent, l'interaction des vapeurs de BW avec du char-FHT accumulé après la série  $\mu$ -SFS a modifié d'avantage les valeurs des rendements obtenus par rapport au test de référence  $\mu$ -BW1. Nous observons une diminution du rendement organique égale à 11,7% en parallèle à une augmentation du rendement en gaz et légers égale à 4,2% et 3,6%, respectivement. Les valeurs significativement plus élevées des rendements du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> indiquent que des réactions de décarboxylation, re-polymérisation et condensation ont eu lieu à la surface du char-FHT. La bio-huile récupérée après le test a présenté deux phases : une phase organique (18,7% H<sub>2</sub>O) et une phase aqueuse (45,9% H<sub>2</sub>O). Le rapport massique entre la phase organique et la phase aqueuse a été égale à 0,5. Le rendement total en H<sub>2</sub>O de la bio-huile est inférieur de 2,3% par rapport au test  $\mu$ -BW1. Concernant la composition GC/MS, nous observons une diminution notable du rendement des acides, aldéhydes, dérivés furaniques et anhydro sucres.

En résumé, sur la base de ces résultats nous pouvons affirmer que l'extension des réactions secondaires hétérogènes produites par l'interaction des vapeurs et des particules de char-FHT est déterminée par : (a) les propriétés physico-chimiques du char-FHT et, (b) la réactivité des vapeurs de pyrolyse.

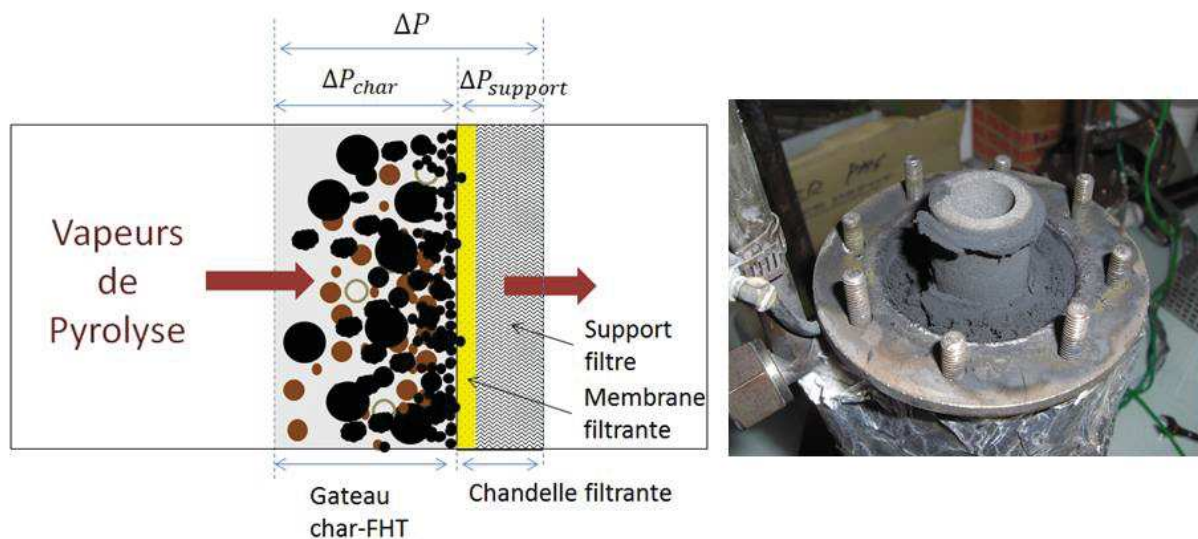
D'un côté, l'activité catalytique du char-FHT est déterminée par les propriétés physico-chimiques des particules, telles que: (1) la taille, forme et structure poreuse, (2) les fonctionnalités de surface et, (3) la quantité, distribution et spéciation des EAA<sup>359,360</sup>. Ainsi, l'activité catalytique du char-FHT est fortement dépendante de la composition de la biomasse d'origine et, des conditions du réacteur de pyrolyse<sup>86</sup>.

D'un autre côté, la réactivité des vapeurs de PF lors de l'interaction avec le char-FHT est déterminée par l'avancement des réactions secondaires dans le réacteur de pyrolyse. C'est-à-dire, plus ces réactions secondaires sont avancées à l'intérieur du réacteur de PF, plus les vapeurs développent une certaine résilience à réagir à la sortie du réacteur de PF. Ainsi, une biomasse à fort teneur en EAA produira des vapeurs de PF très peu réactives vis-à-vis des interactions avec le char-FHT.

## 6. Colmatage et régénération des chandelles filtrantes

Cette section résume les résultats de l'étude sur le colmatage et la régénération des chandelles filtrantes menée en parallèle aux diverses campagnes expérimentales conduites tout au long du projet de thèse. Par souci de simplicité, nous avons structuré cette étude autour de plusieurs questions auxquelles nous répondons à l'appui des résultats de différents tests, y compris, des tests qui n'ont pas été présentés dans ce chapitre. Avant tout, nous rappelons divers éléments déterminants pour l'étude de la perte de charge dans l'unité de FHT.

Figure 59 : A gauche schéma du FHT et, à droite, photo de l'intérieur du FHT après un test d'une durée de 5 heures et pour une quantité totale de 500g de biomasse BW (<500  $\mu\text{m}$ ).



La Figure 59 illustre les différents éléments qui constituent le FHT. La perte de charge totale à travers l'unité de FHT ( $\Delta P$ ) peut être décomposée selon la somme de la perte de charge du support ( $\Delta P_{support}$ ) plus, la perte de charge de la couche de char-FHT ( $\Delta P_{char}$ ). La tendance linéaire observée pour la perte de charge ( $\Delta P$ ) au cours des tests de FHT indique un mécanisme de filtration en surface<sup>361</sup>. Des observations de la section d'une chandelle au MEB ont, de plus, révélé un taux de pénétration des solides dans le support de la chandelle négligeable.

L'utilisation d'un cyclone avant l'unité de FHT a été un facteur déterminant de la distribution granulométrique du char-FHT. Celle-ci a résulté dans une gamme de 1 à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen d'environ 10-30  $\mu\text{m}$ . Cependant, il est possible que des particules sub-micrométriques soient aussi présentes dans le cas des biomasses non tamisées ayant suivi un traitement de broyage sévère, comme par exemple : BW (<500  $\mu\text{m}$ ).

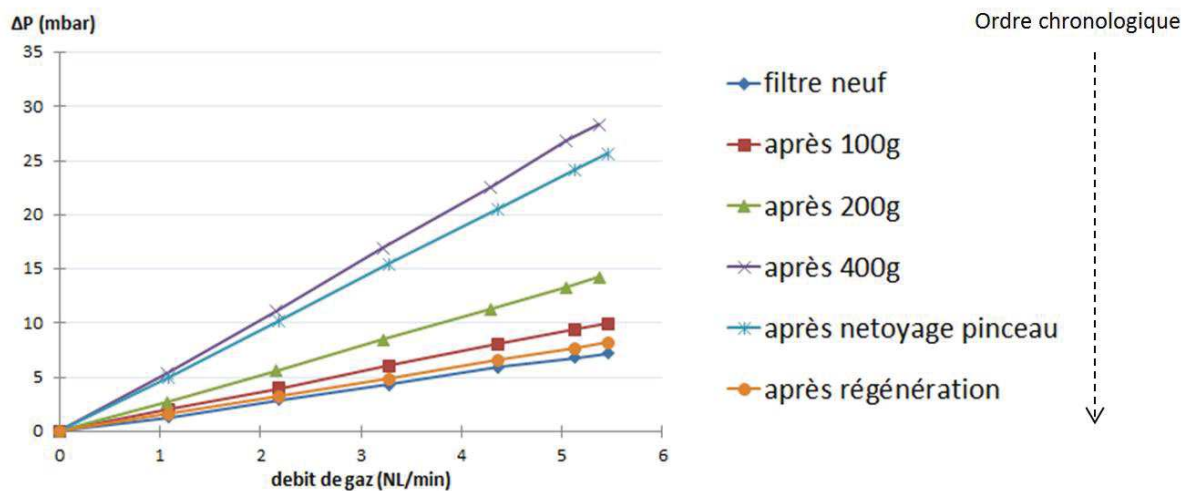
Rappelons également, que les vapeurs de PF sont constituées en partie par des aérosols liquides à forte teneur en oligomères dérivés de la décomposition de polymères de holocelluloses et lignine. Ces aérosols se présentent sous forme des gouttelettes avec un diamètre qui peut varier dans une gamme entre 0,01 et 10  $\mu\text{m}$  (voir section 3.1, Chapitre I).

Enfin, il est important de remarquer la tendance des matières inorganiques, en particulier des EAA, à se concentrer dans les aérosols et dans la fraction de particules de charbon de plus petite taille.

**Q1 : Quel est l'effet de l'accumulation du char-FHT sur la perte de charge ?**

La Figure 60 illustre les résultats des tests de perméabilité pour une même chandelle filtrante pendant un cycle d'utilisation–régénération thermique conduit à l'échelle laboratoire à partir du BW (<500  $\mu\text{m}$ ). La légende utilisée correspond à la quantité de biomasse introduite dans le réacteur. La couche de char-FHT accumulée au cours de la série a été retirée par moyen d'un pinceau avant la régénération thermique. Une description complète de la méthodologie utilisée dans tests de perméabilité et régénération thermique peut être consultée dans l'ANNEXE 7.

**Figure 60 : Résultats des tests de perméabilité à échelle laboratoire pour la chandelle filtrante dans l'état neuf, pendant une série des tests consécutifs et après régénération.**



Comme attendu, nous observons une augmentation significative de la perte de charge au cours de la série, c'est-à-dire : du « filtre neuf » à « filtre après 400g ». L'élimination de la couche du char-FHT avec le pinceau n'a pas un impact très notable sur la perte de charge, indiquant que la résistance au flux de gaz est principalement concentrée dans la membrane extérieure de la chandelle. A l'appui de cette hypothèse nous avons pu constater la formation d'une couche carboneuse très fine sur la surface externe de la membrane filtrante (voir Figure 61).

A la différence du nettoyage par pinceau, la régénération (in-situ) de la chandelle permet de retourner sur la perte de charge du filtre dans l'état neuf. Le Tableau 31 détaille les valeurs de perméabilité calculées pour : le filtre neuf, le filtre avant la régénération (sans charbon) et, le filtre après la régénération pour la série de tests consécutifs montrées précédemment. D'après ces résultats, il peut être conclu que la régénération thermique est, à priori, un moyen effectif d'éliminer la couche carboneuse et donc, de récupérer la perméabilité originale de la chandelle.

**Tableau 31 : Impact de l'utilisation de la chandelle sur la valeur de perméabilité ( $b_{\text{FHT}}$ ) de la chandelle.**

	$b_{\text{FHT}} \pm 9.5^{E-14} (1.\text{m}^{-2})$
Filtre neuf	$1.04^{E-12}$
Avant régénération (sans charbon)	$2.95^{E-13}$
Après 1 <sup>ère</sup> régénération (in-situ)	$9.65^{E-13}$

**Q2 : Quelle est la nature de la couche carbonieuse ?**

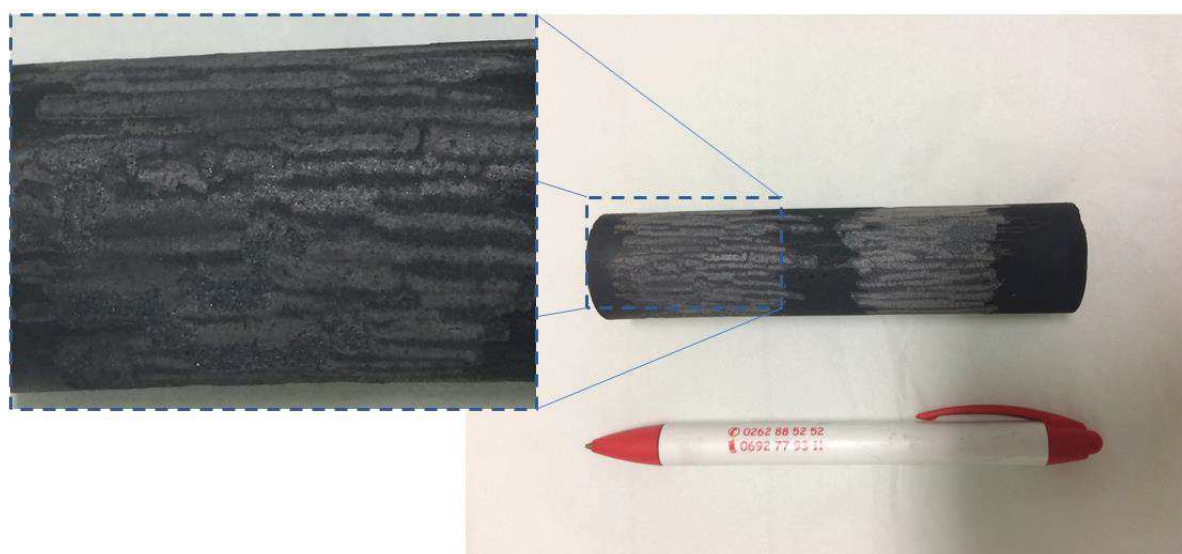
Avec l'objectif d'identifier la nature de la couche carbonieuse formée sur la membrane filtrante, nous avons conduit une analyse TG par combustion non-isothermique de deux échantillons que nous décrivons dans le Tableau 32.

**Tableau 32 : Nomenclature et description des échantillons utilisés pour l'étude de la nature du dépôt formé sur la surface du FHT.**

nomenclature	Définition
Char-FHT	Un échantillon de char-FHT récupéré après la série $\mu$ -BW
Dépôt-FHT	Un échantillon du dépôt formé sur la membrane du FHT obtenu par grattage de la surface extérieure du FHT après élimination de la couche de charbon avec pinceau et soufflète.

Notons que la chandelle grattée, a été utilisée uniquement dans des tests conduits à partir du BW (<500  $\mu$ m). Afin de vérifier la répétabilité de l'analyse nous avons extrait un deuxième échantillon du dépôt-FHT appliquant la même méthode à l'extrême opposé de la chandelle. Les courbes dTG étant superposables, nous considérons la répétabilité de la méthode satisfaisante (résultats non inclus).

**Figure 61 : Photographie de la chandelle utilisée dans la série  $\mu$ -BW après grattage du dépôt formé en surface de la membrane filtrante.**

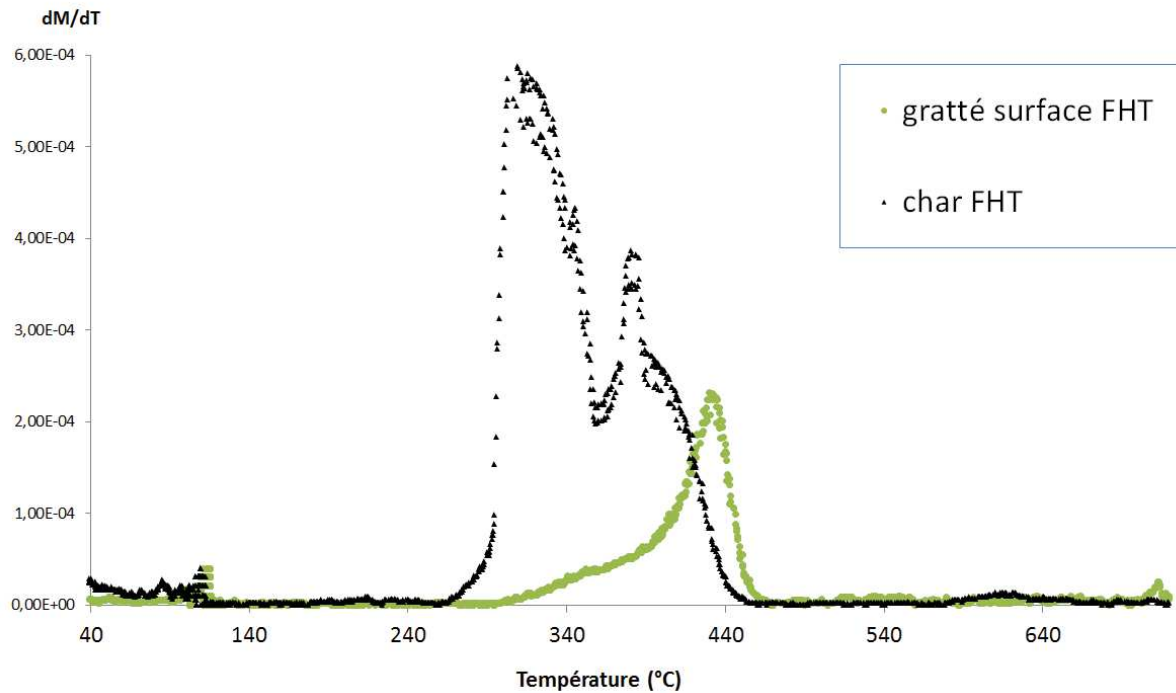


L'analyse TG a été menée suivant le protocole « COMB » (chapitre II, section 4.1.1). Rappelons que ce protocole a consisté d'une montée de température douce du four ( $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ) jusqu'à  $750^{\circ}\text{C}$  sous un flux de air constante. Les profils dTG obtenus pour les deux échantillons sont représentés dans la Figure 62. Comme les deux échantillons sont constitués par des très fines particules ( $dp < 1$  mm), nous avons conduit les analyses sans conditionnement granulométrique préalable.

La comparaison des profils dTG de combustion relève des différences notables entre les deux échantillons. Le profil correspondant à l'échantillon de char-FHT présente un premier pic avec un maximum à une température de  $310^{\circ}\text{C}$  et, un deuxième pic avec un maximum à  $380^{\circ}\text{C}$ . La présence

d'un double pic est généralement attribuée à une composition hétérogène du char<sup>362</sup>. En revanche, le dépôt récupéré de la surface du FHT présente un seul pic avec un maximum à 440°C. Dans les deux cas la température de « burnout » est comprise entre 450-460°C.

Figure 62: Profils (-dTG) obtenus par combustion sous air de un échantillon de charbon récupéré de la surface du FHT après la série  $\mu$ -BW et, d'un échantillon du dépôt formé sur la surface du FHT après exposition aux vapeurs du hêtre.



Bien que cette méthode analytique ne soit pas la plus adaptée pour étudier la composition chimique des combustibles, ces résultats nous permettent d'affirmer que le dépôt formé sur la surface de la membrane présente une structure et/ou composition différente aux particules de char-FHT.

Une explication possible est que le haut contenu en Lignine Pyrolytique (LP) des vapeurs issus de la PF de sciure de hêtre de taille inférieure à 500  $\mu\text{m}$ <sup>143</sup> ait été un facteur déterminant dans la formation d'une couche carbonée sur la surface extérieure de la membrane filtrante. Celle-ci serait formée en deux étapes : (1) la condensation et re-polymérisation d'oligomères transportées par les aérosols et, (2) des réactions de réarrangement et aromatisation de molécules condensées conduisant à la réticulation intermoléculaire et donc, à la formation d'un réseau (couche) sur la surface extérieure de la membrane du FHT<sup>363</sup>.

Toutefois, il est aussi possible que le blocage du filtre soit favorisé par la forte teneur en particules sub-micrométriques de la biomasse originale.

Enfin, compte tenu de l'impossibilité d'identifier avec clarté le mécanisme à l'origine du blocage, nous utiliserons par la suite le terme couche carbonée pour faire référence au dépôt formé à la surface de la membrane filtrante.



### Q3 : Quel est l'impact du protocole de régénération thermique ?

Dans les sections précédentes nous avons démontré que la perte en perméabilité de la membrane filtrante est principalement due à la formation d'une couche carbonreuse sur la membrane filtrante. Cette couche peut être éliminée par régénération thermique de la chandelle. Néanmoins, le protocole de régénération utilisé peut avoir un impact notable sur l'intégrité du matériau céramique et la perméabilité de la chandelle.

Dans cette section nous évaluons l'impact de deux protocoles de régénération. D'un côté, la régénération non-isothermique sous air dans un four à moufle. D'un autre côté, la régénération isothermique avec un apport étagée de l'oxygène, effectuée « in-situ » dans l'unité de FHT.

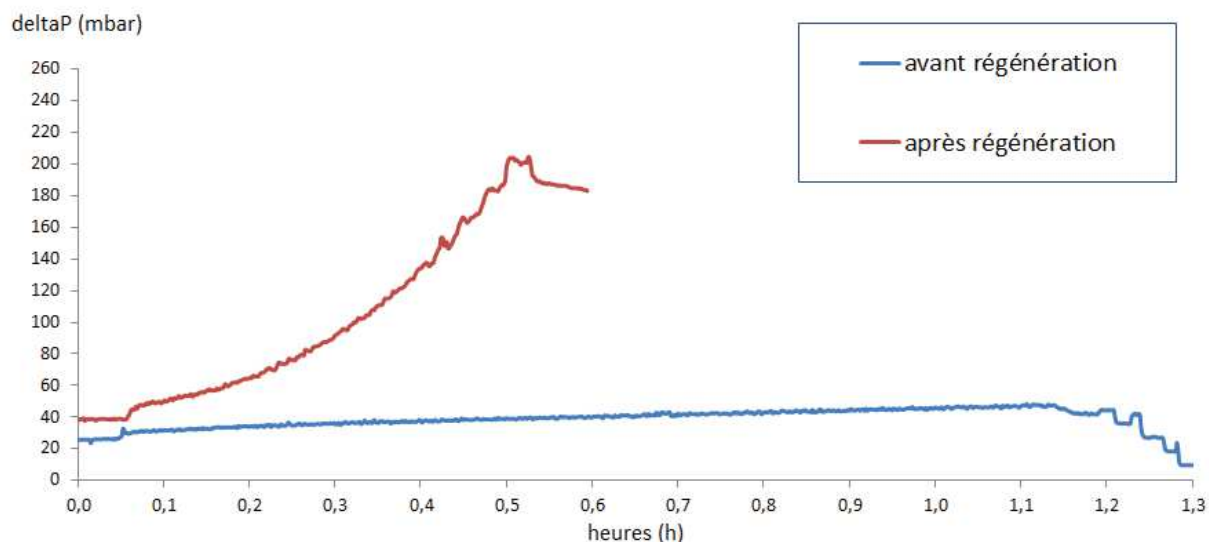
#### Régénération des chandelles dans le four à moufle

Dans un premier temps, un protocole simple de régénération au four à moufle a été utilisé. Les chandelles filtrantes ont été, après élimination de la couche du char-FHT avec un pinceau, régénérées sous air dans le four à moufle suivant un programme de température comportant :

- Une montée à 250°C en 60 min et un palier à cette température pendant 60 min.
- Une montée à 500°C en 60 min et un palier à cette température pendant 180 min.

La Figure 63 illustre l'effet de la régénération au four de la chandelle sur la perte de charge au cours du test de PF. Les deux tests montrés ont été menés à partir de la même biomasse et sous les mêmes conditions opératoires.

**Figure 63 : Impact de la régénération au four sur la perte de charge au cours du test de FHT. Les deux tests ont été menés avec du BW (750-2000). Les conditions opératoires du réacteur de PF et du FHT peuvent être considérées identiques entre les deux tests.**



La tendance exponentielle de la perte de charge observée après la régénération au four est un indicateur certain d'un rapide blocage des pores de la membrane filtrante<sup>361</sup>. Compte tenu des valeurs constantes pour le reste de paramètres, cette tendance peut être attribuée à la réduction du nombre de pores de la membrane filtrante lors du traitement de régénération.



Une explication possible à ce phénomène est liée à la haute température atteinte sur la surface extérieure de la membrane filtrante lors de la rapide combustion de la couche carbonée pendant le traitement de régénération. Cette augmentation instantanée et localisée de la température peut favoriser la sintérisation de la membrane (et donc la perte du nombre de pores) à travers deux mécanismes :

- a) Des unions inter granulaires du matériau céramique (CSi) constituant la membrane filtrante.
- b) La formation des dépôts inorganiques.

Parmi ces deux options, la formation des dépôts inorganiques est le mécanisme le plus probable compte tenu de :

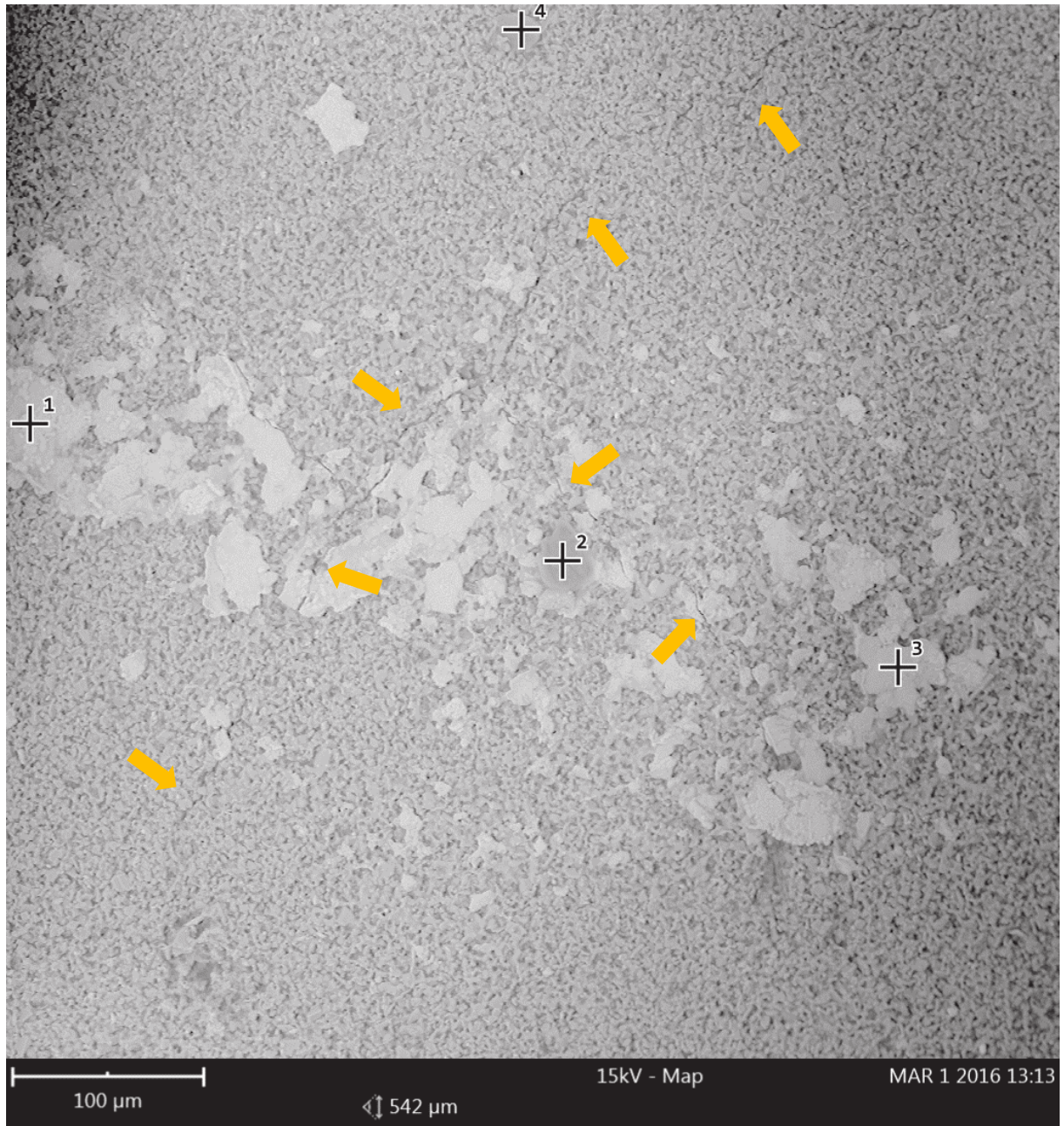
- La résistance thermique du matériau céramique.
- La teneur élevée en matières inorganiques des fines particules, en particulier des EAA.

Etant donnée son importance, la distribution de ces éléments sur la surface du filtre sera traitée dans une question à part (Q4).

En outre, nous avons utilisé le microscope à balayage (MEB) pour déterminer l'impact de la régénération dans le four à moufle sur la membrane filtrante. Rappelons que tous les échantillons analysés au MEB ont suivi un traitement de calcination préalable à l'analyse afin de protéger le système optique du microscope de la volatilisation des éléments carbonés.

La Figure 64 illustre l'état de la surface de la chandelle filtrante après la régénération au four. Ces résultats confirment que la combustion exothermique et instantanée de la couche carbonée lors de la régénération au four de la chandelle, favorise l'apparition de fissures dans la membrane du filtre. D'après Kamiya et al.<sup>364</sup>, la fissuration de la membrane du FHT est la conséquence des efforts mécaniques apparus au sein du matériau céramique à cause d'une distribution non-homogène de la température et de la faible valeur de conductivité thermique du matériau céramique.

Figure 64: Cliché MEB de la surface d'une chandelle après sa régénération au four à moufle. Cette chandelle a été utilisée dans un totale de 5 test (500g de biomasse) du type BW (750-2000  $\mu\text{m}$ ) avant sa régénération. Les flèches orange indiquent la fissure.



Régénération in-situ (conditions contrôlées)

Après avoir constaté l'impact négatif de la régénération au four sur l'intégrité et perméabilité de filtres, nous avons mis en place un deuxième protocole de régénération. Ce protocole a été mené « in-situ », c'est-à-dire : avec la chandelle placée dans l'unité FHT. La configuration et méthodologie suivies ont été décrites dans l'ANNEXE 7.

Dans ce cas, le contrôle de l'apport de dioxygène a produit une combustion progressive (contrôlée) de la couche du coke en limitant notablement l'augmentation de la température au cours de la régénération (voir ANNEXE 7).

Dans le Tableau 33 nous détaillons les valeurs de perméabilité pour deux chandelles ayant suivi chaque une un protocole de régénération différent.

**Tableau 33 : Impact du protocole de régénération (ex-situ et in-situ) sur la valeur de perméabilité de la chandelle.**

	Etat filtre	$b_{FHT} \pm 9,5^{E-14} (1.m^{-2})$
Régénération au four (température non contrôlée)	Filtre neuf	$1,04^{E-12}$
	Après 1 <sup>ère</sup> régénération	$6,46^{E-13}$
Régénération in-situ (température contrôlée)	Filtre neuf	$1,04^{E-12}$
	Après 1 <sup>ère</sup> régénération	$9,65^{E-13}$
	Après 2 <sup>ème</sup> régénération	$1,10^{E-12}$
	Après 3 <sup>ème</sup> régénération	$1,06^{E-12}$

En ligne avec les observations précédentes, ces résultats confirment l'effet négatif de la régénération au four sur les valeurs de perméabilité. En revanche, le protocole de régénération contrôlée permet de retourner aux valeurs de perméabilité originale.

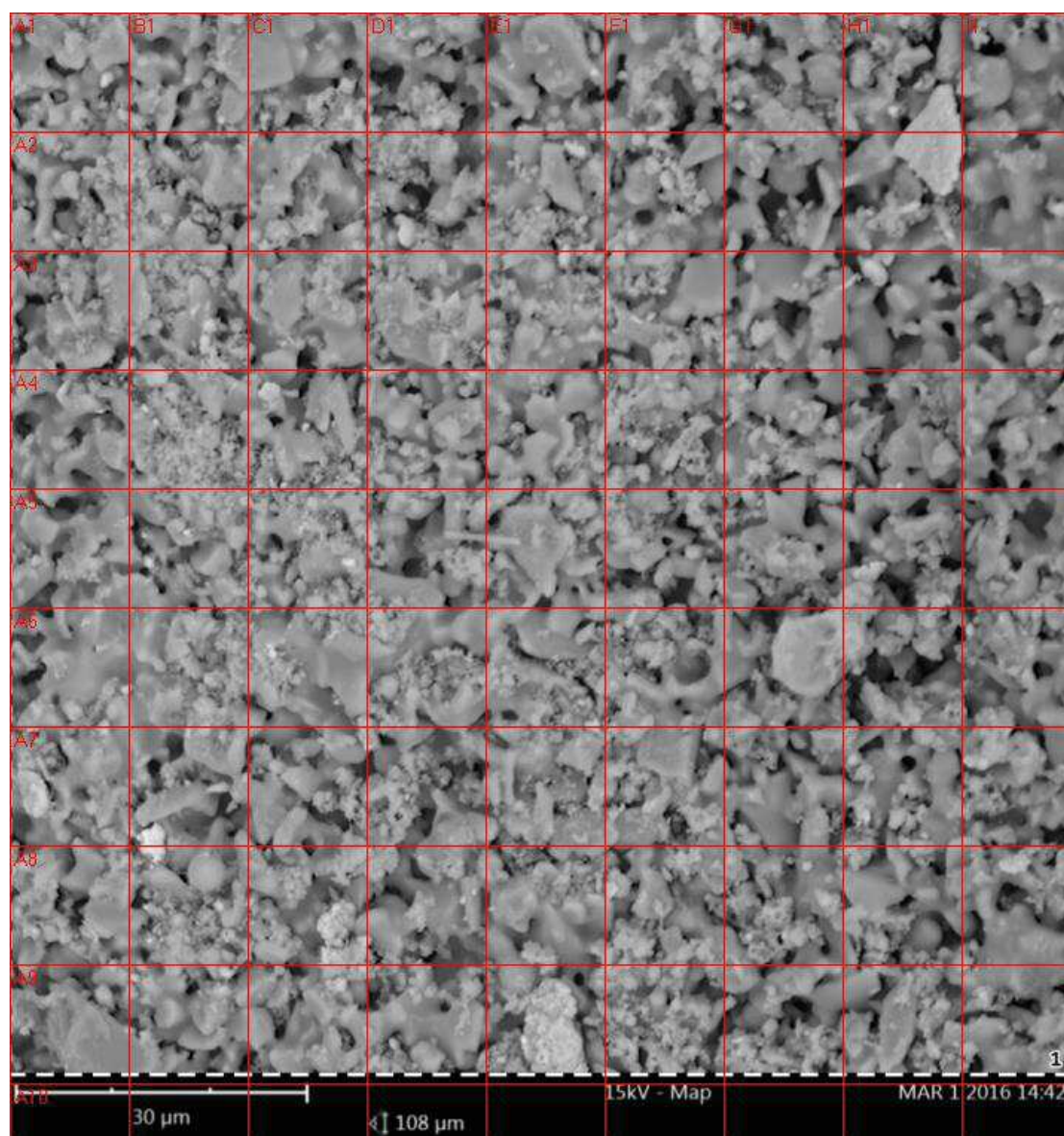


**Q4 : Quelle est la distribution des éléments inorganiques en la surface du filtre ?**

Comme il a été exposé précédemment, la formation des dépôts inorganiques sur la surface de la membrane du filtre est probablement le principal mécanisme à l'origine de la perte de perméabilité lors des cycles successifs de utilisation-régénération.

Dans cette section nous étudions la distribution des éléments inorganiques majoritaires identifiés sur la surface de la membrane du filtre par couplage de l'analyse par Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) au MEB. La Figure 65 illustre un cliché au MEB de l'élément de surface du filtre sélectionné pour l'étude EDX. Ce filtre a été utilisé pour le postraitement des vapeurs du hêtre et a été régénéré dans le four à moufle deux fois.

**Figure 65 : Cliché au MEB de la surface externe de la membrane filtrante après deux cycles d'utilisation-régénération et un totale de 800g de biomasse BW (750-2000). Afin de pouvoir identifier plus facilement les différents éléments de la figure nous avons incorporé une grille énumérée.**





La Figure 66 et la Figure 67 illustrent la superposition des cartographies EDX sur l'image précédent pour chaque élément (Si, Mg, O, Ca, K, P, Na, Fer).

**Figure 66 : Superposition des cartographies EDX sur le cliché MEB originale pour les différents éléments inorganiques majoritaires. Colonne de gauche dans un ordre descendant : Si, Mg. Colonne de droite dans un ordre descendant : O, Ca.**

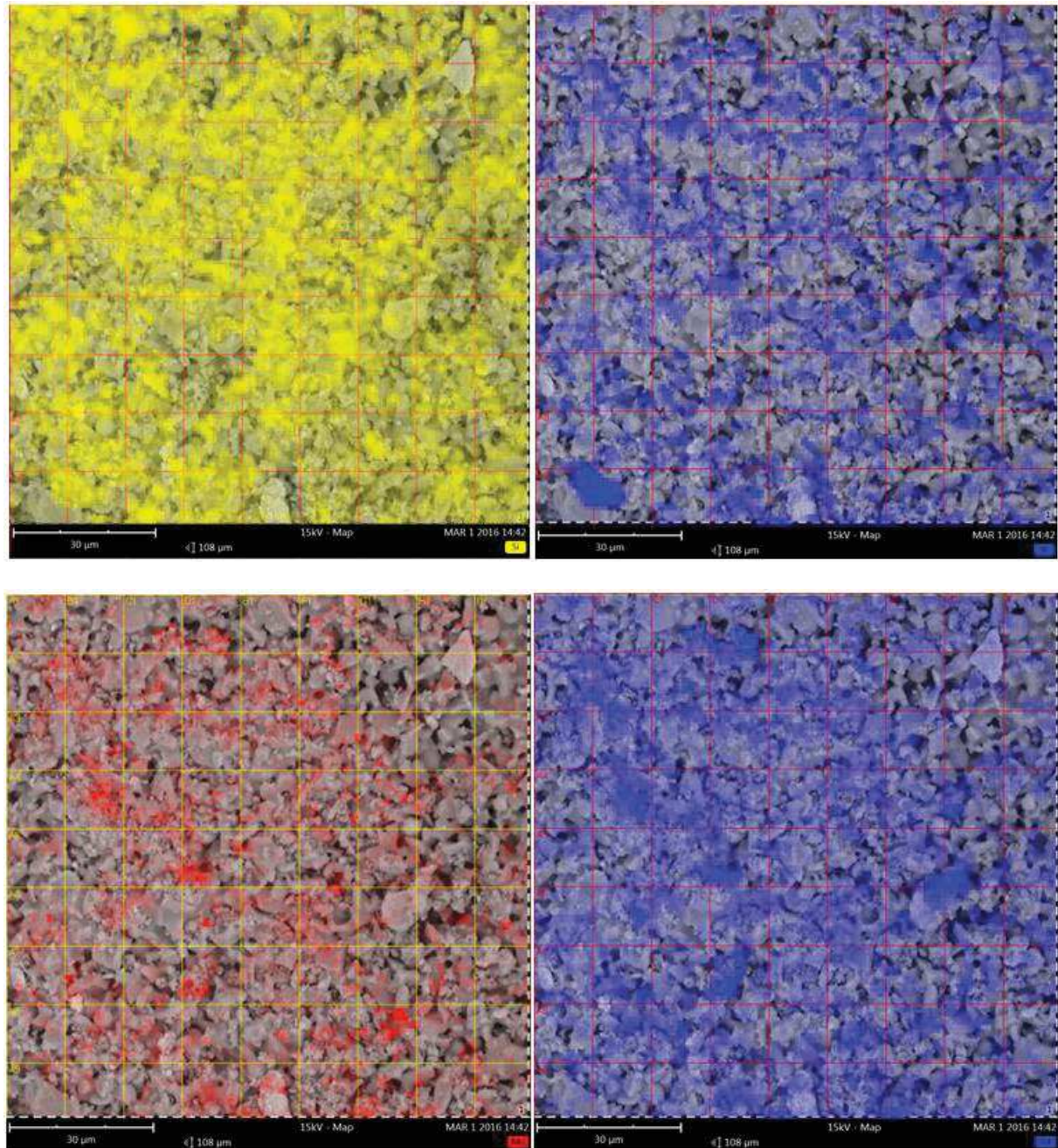
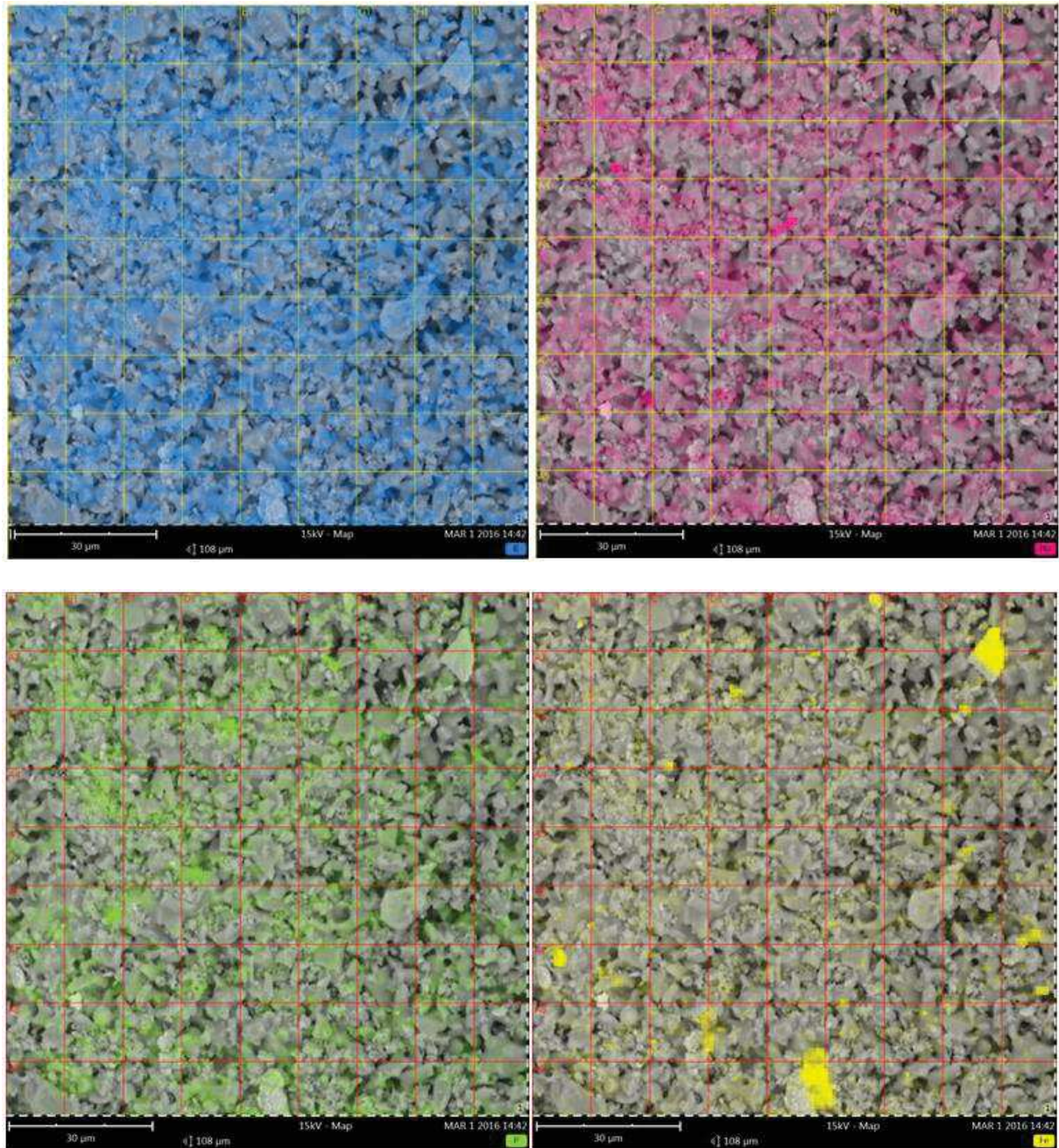




Figure 67 : Superposition des cartographies EDX sur le cliché MEB originale pour les différents éléments inorganiques majoritaires. Colonne de gauche dans un ordre descendant : K, P. Colonne de droite dans un ordre descendant : Na, Fer.



Ces résultats nous permettent de constater :

- Une distribution homogène du silicium dans toute la surface, ce qui est en ligne avec la composition minérale de la chandelle.
- Une distribution similaire à celle du silicium mais localement concentrée sur certaines zones pour les métaux alcalinoterreux Ca et Mg.
- Une distribution plus homogène et moins localisée pour les métaux alcalins : K et Na.
- La présence des certaines particules de grande taille constituées principalement du Fer. Ceci ont été probablement produites par l'érosion des parois du réacteur.

## **7. Conclusions**

Deux unités de Filtration à Haute Température des vapeurs de PF ont été conçues et développées à échelle laboratoire et pilote au CIRAD. Ces dispositifs expérimentaux ont permis d'étudier la nature des réactions secondaires qui se produisent dans le FHT, mais aussi, de déterminer son impact sur les rendements et la composition chimique des bio-huiles. Diverses campagnes expérimentales ont été menées suivant trois méthodologies expérimentales complémentaires à partir de deux types de biomasse : le bois du hêtre (BW) et les tiges de tournesol (SFS).

Dans un premier temps, nous avons déterminé les propriétés physico-chimiques du char-FHT. Les principales conclusions de cette partie sont :

- La teneur en matières inorganiques et volatiles supérieure dans le char-FHT est supérieure à celle du char-Cy.
- La distribution granulométrique de la biomasse est déterminante dans l'épaisseur de la couche du char-FHT et l'augmentation très rapide de la perte de charge du FHT, notamment la présence de particules très fines.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié à l'échelle pilote, l'impact de la FHT sur les rendements pour les deux biomasses : BW et SFS. Même pour des valeurs élevées des trois paramètres (température FHT, épaisseur de la couche char-FHT et teneur matières inorganiques biomasse), la réduction du rendement organique reste inférieure à 10%. Par ailleurs, ces résultats mettent en évidence le rôle de la température de FHT sur l'accomplissement des réactions secondaires. Ainsi, les réactions de craquage thermique en phase homogène dans le FHT sont négligeables pour des températures inférieures à 500°C. Au contraire, les réactions hétérogènes sur la couche du char-FHT ont un impact significatif des une température de filtration de 450°C.

Dans un troisième temps, nous avons mené une étude à échelle laboratoire sur l'impact des réactions hétérogènes sur les rendements et la composition de la bio-huiles. Cette étude a été menée suivant une méthodologie expérimentale différente par rapport aux tests pilote. Elle a consisté en deux séries de test en séquence avec une récupération périodique des produits liquides. Globalement, nous avons observé une augmentation du rendement en eau et gaz en détriment du rendement organique pour les deux biomasses. En outre, ces tests ont confirmé les mécanismes secondaires proposés à partir de résultats de l'étude à échelle pilote. Ainsi, contrairement aux réactions de craquage qui ont lieu principalement en phase homogène, des réactions de déshydratation, décarboxylation, condensation, re-polymérisation et aromatisation ont lieu à travers de réactions hétérogènes à la surface des particules du char-FHT. Concernant l'impact de réactions hétérogènes sur la composition chimique des bio-huiles, les résultats GC/MS ont indiqué des tendances spécifiques selon le type de biomasse. Les résultats de l'analyse SEC-MALS ont révélé une modification de la distribution de la masse molaire des bio-huiles, notamment dans l'intervalle d'intégration correspondant à la lignine pyrolytique. Cette tendance peut être expliquée par la susceptibilité d'une fraction d'oligomères transportées sous forme d'aérosols à réagir lors de l'interaction avec le char-FHT.



Les résultats de deux tests de filtration « croisés », où les vapeurs de PF des deux biomasses ont été forcées à traverser une couche du char-FHT de différent origine, nous ont permis de conclure que l'extension des réactions secondaires hétérogènes est déterminée par deux paramètres : les propriétés physique chimiques du char-FHT et, la réactivité des vapeurs de PF.

Enfin, nous avons mené une étude sur le colmatage et la régénération des chandelles filtrantes. Les principales conclusions sont par la suite résumées :

- La diminution de perméabilité de la membrane filtrante (et par conséquent l'augmentation de la perte de charge) au cours de test est principalement produite par la formation d'une couche carbonée à la surface de la membrane. Cette couche est probablement générée par : (a) la condensation et polymérisation des oligomères transportées sous forme d'aérosol, (b) la présence de très fines particules ( $dp < 10 \mu m$ ) de charbon et, (c) un mélange des deux phénomènes précédents.
- La régénération thermique est une méthode efficace pour éliminer ce dépôt carboné et restituer la perméabilité originale de la membrane filtrante. Néanmoins, l'augmentation instantanée de la température de la membrane du filtre lors de la régénération « non-contrôlée » produit la sintérisation de la membrane et l'apparition de fissures.
- Sur la base de ces observations, nous avons mis en place un protocole de régénération « in-situ » des chandelles filtrantes sous des conditions de température et apport d'oxygène contrôlées. Ce protocole a permis de préserver la perméabilité et l'intégrité de la membrane après trois cycles d'utilisation-régénération.

Pour conclure, il est important de remarquer que dans cette étude nous nous sommes focalisés sur le colmatage et la régénération des chandelles utilisées pour la filtration des vapeurs issus de la PF de la sciure du hêtre. Cependant, compte tenu des différences dans la composition élémentaire et la teneur en matières inorganiques entre les espèces de biomasses, nous jugeons nécessaire d'étudier le comportement du FHT face aux vapeurs issus de la PF d'autres biomasses.

---

#### IV - Etude paramétrique en la conversion catalytique des vapeurs de Pyrolyse Flash sur un lit fixe de pellets de zéolite HMFI90

---



## 1. Introduction

En raison de son activité pour la désoxygénation et de sa haute sélectivité vis-à-vis de la production des hydrocarbures aromatiques la zéolite ZSM-5, de structure MFI, a été amplement utilisée pour le traitement catalytique des vapeurs de PF. Néanmoins, la plupart de ces études ont été conduites dans des conditions opératoires peu représentatives de l'échelle industrielle. Dans ce chapitre nous présentons les résultats de campagnes expérimentales menées sur le banc d'essais à échelle laboratoire et dans des conditions extrapolables à une échelle industrielle.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'influence de divers paramètres sur l'activité, la sélectivité et stabilité d'une zéolite acide de structure MFI, la HMFI90. Le choix de cette formulation de catalyseur réponds aux bonnes performances mises en évidence dans les travaux de recherche menés par A.Margeriat à l'IRCELYON<sup>365</sup>, partenaire du projet CATAPULT. Ce chapitre est constitué par cinq études que nous présentons en trois volets.

Un **premier volet** présente l'étude de la conversion catalytique des vapeurs de PF sur un lit de pellets de HMFI90 à deux températures : 460°C et 500°C. Ce choix de température permet :

- a) D'éviter la condensation des vapeurs de PF à la surface du catalyseur, susceptible de se produire en dessous de 450°C tout en favorisant l'action du catalyseur.
- b) De limiter les réactions de craquage thermique en phase homogène, qui démarrent significativement au-dessus de 500°C.

Dans une étape préalable à l'étude des effets catalytiques de la HMFI90, nous avons mené quatre tests de référence afin de déterminer (a) des valeurs de référence pour des tests non-catalytiques et, (b) les effets des réactions secondaires lors du passage des vapeurs de PF à travers d'un lit fixe de pellets d'un matériau sans propriétés catalytiques, l'alumine en phase alpha ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Les résultats de ces quatre tests de référence sont détaillés dans l'ANNEXE 8.

Un **deuxième volet** présente l'influence de deux paramètres sur l'activité et la sélectivité de la zéolite HMFI90. Ces deux paramètres correspondent à :

- Le **WHSV** ou rapport massique entre le débit d'alimentation de biomasse et la masse du catalyseur.
- Le **rapport massique (B/C)** entre la quantité de biomasse et la masse du catalyseur lors des cycles successifs de catalyse-régénération du catalyseur.

Un **troisième volet** présente l'influence de deux méthodes d'intégration de la phase active dans la porosité du catalyseur. Ces deux méthodes sont l'imprégnation et le mélange mécanique. Le choix de la Cérine ( $\text{CeO}_2$ ) comme phase active découle des résultats obtenus dans des travaux de recherche précédents menés par S.Eibner au CIRAD<sup>343</sup>.

## 2. Dispositif expérimental et caractérisation des catalyseurs

### 2.1. Dispositif expérimental

L'ensemble des tests ont été effectués sur le dispositif à échelle laboratoire à partir de la sciure du hêtre BW (750-2000). La faible charge en fines particules de cette biomasse a limité notablement l'accumulation du charbon sur le FHT minimisant, par conséquent, les réactions secondaires des vapeurs sur le lit de char-FHT. La température du réacteur de pyrolyse et celle du FHT ont été maintenues à 500 et 450°C, respectivement. Les rendements de chaque produit sont, sauf indication contraire, exprimés en % massique par rapport à la biomasse utilisée sur base brute, par la suite simplifié en « rendement % ».

### 2.2. Caractérisation de catalyseurs

Les principales propriétés de trois catalyseurs utilisés dans ce chapitre sont détaillées dans le Tableau 34 et discutées dans les paragraphes suivants. Rappelons que tous les catalyseurs utilisés dans cette étude ont été préparés par CTI, un des partenaires du projet CATAPULT.

Tableau 34 : Principales propriétés des catalyseurs utilisés dans cette étude.

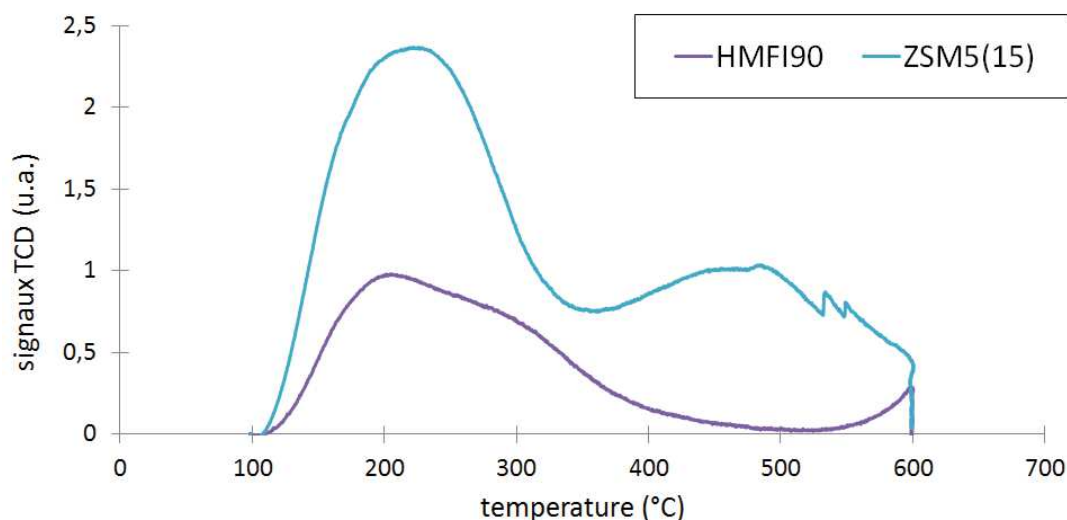
propriété	HMFI90	20CeO <sub>2</sub> -HMFI90	20CeO <sub>2</sub> /HMFI90
SBET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	272	218	260
Taille pore (nm)	9	9	9
%CeO <sub>2</sub> et méthode d'incorporation	-	20 % CeO <sub>2</sub> mélange mécanique	20% CeO <sub>2</sub> imprégnation

#### 2.2.1. Acidité de la HMFI90

La zéolite HMFI90 est un catalyseur à acidité modérée. L'analyse chimique a révélé un rapport Si/Al expérimental de 44, soit un rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égal à 88<sup>365</sup>. Des analyses TPD-NH<sub>3</sub> ont été effectuées afin de caractériser l'acidité totale et la force des sites acides de ce catalyseur (Figure 68). Les résultats ont été comparés aux résultats obtenus pour une zéolite HZSM-15 (CBV-3024 ZEOLYSTT®), utilisée dans ce cas comme matériau de référence dû à ses propriétés acides.

Malgré les limitations de la TPD-NH<sub>3</sub> pour la discrimination entre les sites acides de Brönsted et les sites acides de Lewis<sup>366,367</sup>, ces résultats nous ont permis (a) d'estimer une valeur d'acidité globale de la HMFI90 et, (b) d'évaluer qualitativement la distribution de la force des sites acides.

Figure 68 : Analyse TPD-NH<sub>3</sub> pour la zéolite HMF190 (violet) et la zéolite ZSM-15 (bleu).



L'acidité globale de la HMF190 a été estimée à partir de la valeur déterminée pour la ZSM-15 par Huguet et al.<sup>368</sup> moyennant une relation de proportionnalité entre les aires de la surface située sous les deux courbes. Les aires sous les courbes ont été déterminées par la méthode des trapèzes (Tableau 35). Comme attendu, l'augmentation du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produit une diminution de l'acidité globale de la HMF190 par rapport à la ZSM-15.

Tableau 35 : Estimation de la valeur d'acidité totale pour la HMF190. (u.a.)=Unités arbitraires.

	Aire sous la courbe (u.a.)	(mmol NH <sub>3</sub> /g) mesuré	(mmol NH <sub>3</sub> /g) estimée
ZSM-15	581	1,31	
HMF190	188		0,42

Le profil TPD-NH<sub>3</sub> obtenu pour la ZSM-15 présente deux pics bien définis, ce qui est typique pour ce type de catalyseur acide<sup>369</sup>. Le premier pic situé dans la zone de faible température (218°C) indique une haute densité des sites de faible acidité. Le deuxième pic, situé dans la zone d'haute température (480°C), indique une présence aussi importante des sites d'acidité élevée (sites de Brönsted et Lewis).

A la différence de la ZSM-15, le profil TPD-NH<sub>3</sub> de la HMF190 ne montre aucun pic dans la zone de haute température<sup>370</sup>, ce qui pourrait dénoter la prépondérance des sites de faible acidité. Cependant, en raison de la superposition des pics, un traitement de déconvolution du signal serait nécessaire afin de pouvoir conclure sur ce point. En outre, des techniques complémentaires de caractérisation de l'acidité, telle que : Le microcalorimétrie, la TPD-TGA, la TPD-FTIR-pyridine, ou bien la <sup>1</sup>HMAS-NMR, pourraient être utilisées afin de caractériser le type, nombre, force, distribution et environnement de sites acides.

## 2.2.2. Dispersion et spéciation de la cérine dans les pellets de HMF190

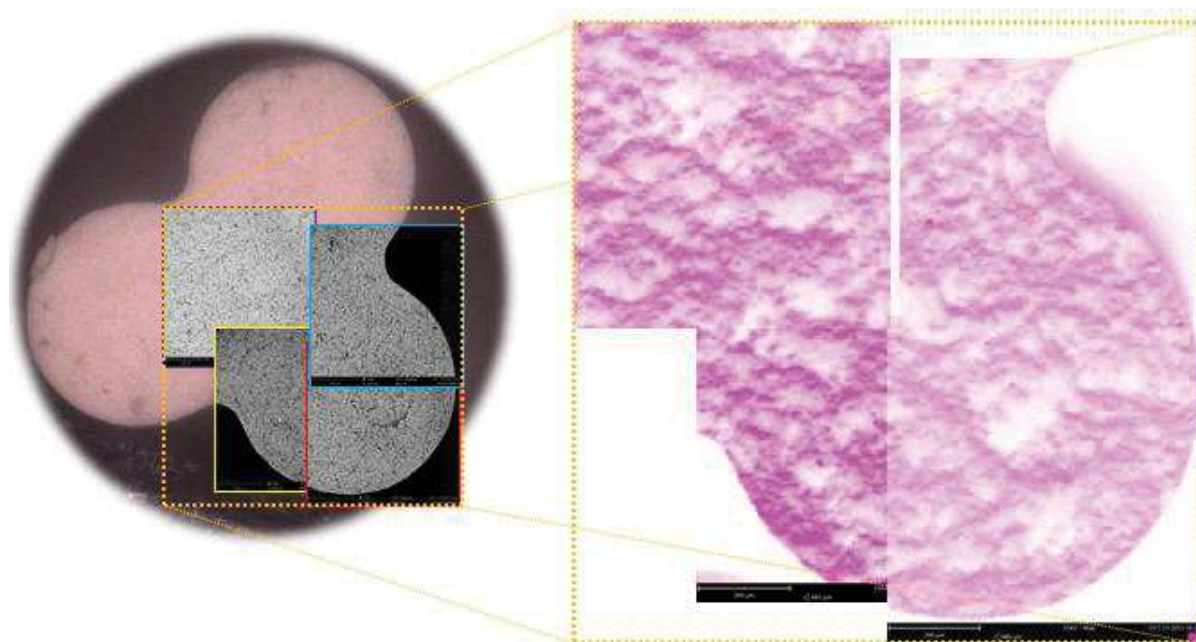
La répartition de la cérine dans le volume des pellets de HMF190 préparés par imprégnation et mélange mécanique a été vérifiée par cartographie MEB-EDX. Les résultats sont exposés dans les paragraphes suivants.

Comme cela a été détaillé précédemment (chapitre II, section 3), les pellets de catalyseur ont suivi une étape de calcination sous air à 700°C pendant 4h après l'incorporation de la cérine soit par imprégnation soit par mélange mécanique. Sur la base des résultats obtenus par A.Margeriat<sup>365</sup>, nous pouvons considérer que le cérium est majoritairement sous forme d'oxyde  $\text{CeO}_2$  avec une structure cubique. Néanmoins, des caractérisations complémentaires seraient conseillées.

### 2.2.2.1. Incorporation de la cérine par imprégnation

Afin de vérifier la dispersion de la cérine dans le volume du pellet de HMF190 après imprégnation, plusieurs pellets ont été cassés en deux et observés au MEB-EDX. Etant donné que la section du pellet est plus grande que le champ du MEB il a été nécessaire de réaliser une cartographie sur différentes sections. La répartition de la cérine dans une section du pellet est illustrée dans la Figure 69. Notons, que les zones plus claires de la figure n'ont pas été analysées en raison du relief de la section du pellet cassé. Ces résultats confirment une distribution globalement uniforme de la cérine dans le pellet du catalyseur. Néanmoins, afin de déterminer si la cérine est uniformément distribuée dans la microporosité du catalyseur, la caractérisation par physisorption du volume poreux du catalyseur avant et après imprégnation serait nécessaire. Enfin, l'analyse EDX de la surface a confirmé une teneur en cérium entre 15 et 20%wt.

**Figure 69 : Répartition de la cérine dans le profil d'un pellet de  $20\text{CeO}_2/\text{HMF190}$  déterminée au MEB par cartographie EDX.**

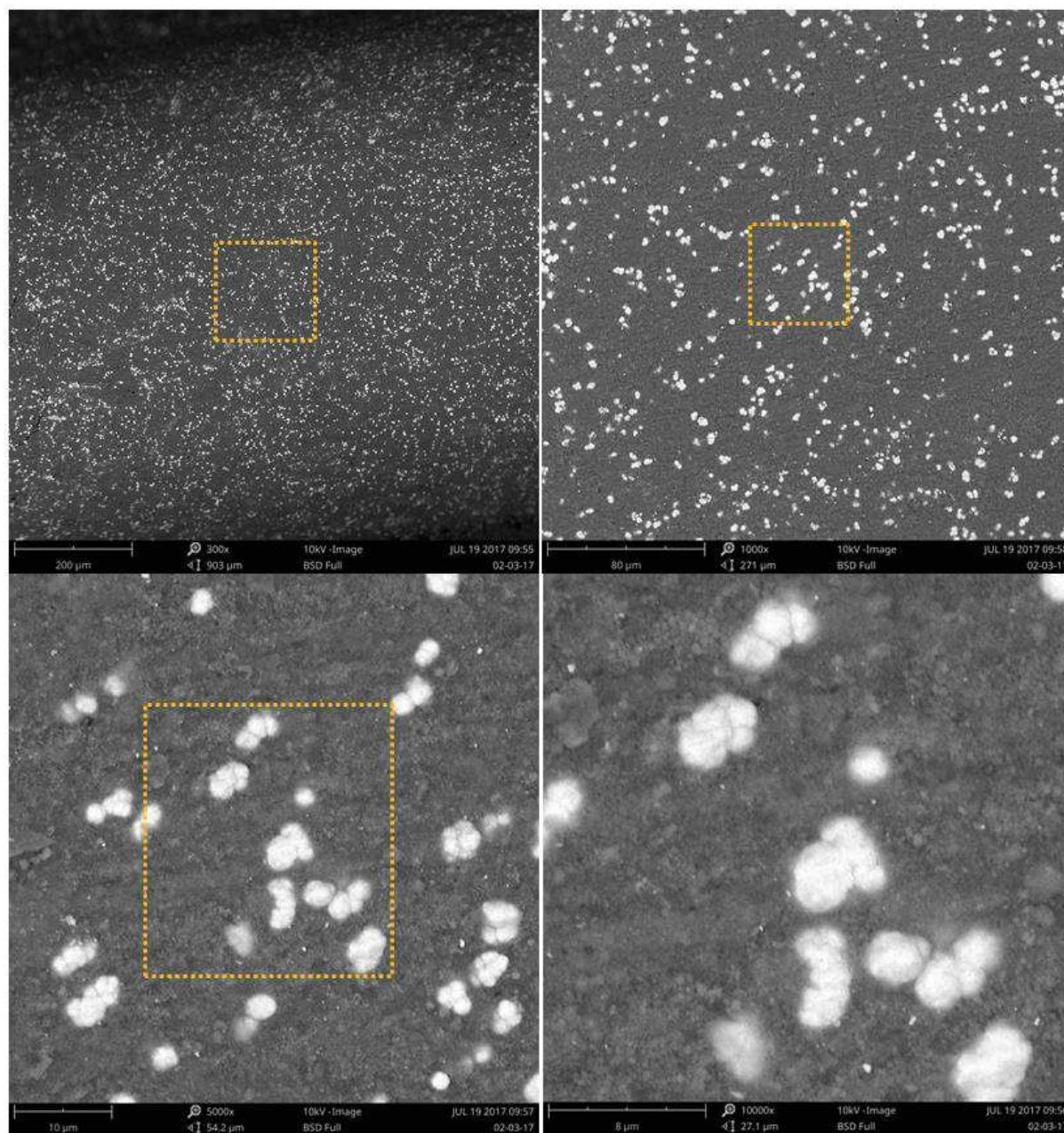




### 2.2.2.2. Incorporation de la cérine par mélange mécanique

La dispersion des particules de cérine dans le volume des pellets de HMFI90 préparés par mélange mécanique des poudres de HMFI90 et cérine a été vérifiée par observation au MEB-EDX. Les résultats sont illustrés dans la Figure 70. D'après ces résultats nous pouvons affirmer que la dispersion de particules de cérine est plutôt homogène à la surface des pellets. Ainsi nous constatons des agrégats avec des diamètres moyens entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ , ce qui est en ligne avec la distribution granulométrique de la poudre de cérine utilisée pour la préparation des pellets. L'analyse EDX de la surface a confirmé une teneur en cérium entre 15 et 20%wt.

Figure 70 : Cliché MEB de la surface d'un pellet de 20CeO<sub>2</sub>-HMFI90. Le carré en pointille indique l'aire agrandie.



### 3. Conversion des vapeurs de PF sur un lit de HMF190 à deux températures

L'activité catalytique de la zéolite HMF190 pour la conversion des vapeurs de PF a été examinée à deux températures de catalyse : 460 et 500°C. Les résultats obtenus des tests de catalyse ont été comparés aux résultats des tests de référence : vide-460 et vide-500, exposés dans l'ANNEXE 8.

Le Tableau 36 résume les paramètres opératoires des quatre tests. Par souci de clarté, nous avons utilisé un code numérique comme nomenclature pour les tests catalytiques. Ce code est constitué par trois chiffres (A-B-C) qui correspondent à :

- A- Débit de biomasse (g/h).
- B- Masse du catalyseur (g).
- C- Température de catalyse (°C).

Tableau 36 : Paramètres opératoires et nomenclature pour les quatre tests de cette étude.

Paramètre \ nomenclature	vide-460	100-20-460	vide-500	100-20-500
Quantité biomasse (g)	100			
Durée (h)	1			
Débit de biomasse (g.h <sup>-1</sup> )	100			
Quantité de catalyseur (g)	-	20	-	20
B/C (g.g <sup>-1</sup> )	-	5	-	5
WHSV (h <sup>-1</sup> )	-	4,4	-	4,4
T <sub>réacteur catalyse</sub> (°C)	460 ± 10		500 ± 10	
τ <sub>vapeurs dans le Réacteur catalytique</sub> (s) <sup>(a)</sup>	1,5	0,8	1,4	0,8

<sup>(a)</sup> La méthode de calcul du temps de séjour des vapeurs dans le réacteur catalytique a été détaillée dans l'ANNEXE 8.

Il est important de remarquer que les bio-huiles issues des tests catalytiques ont formé systématiquement deux phases dans le ballon de récupération (voir Figure 34). Ce deux phases correspondent à :

- Une phase organique de faible teneur en eau (<15%wt), qui représente environ 40%pds de la bio-huile.
- Une phase aqueuse principalement constituée d'eau (>70%), qui représente environ 60%pds de la bio-huile.

Afin de limiter l'incertitude analytique lors de la caractérisation chimique de deux phases, nous avons appliqué un protocole de séparation de phases (chapitre II, section 4.3.1). Sauf indication contraire les résultats des différents rendements sont exprimés par rapport à la bio-huile complète.

Enfin, remarquons également que pour tous les tests le gradient thermique à travers du lit de pellets de catalyseur, calculé comme la différence entre la température à l'entrée et la température à la sortie du réacteur catalytique, a toujours été inférieur à 20°C.

### 3.1. Rendements des produits de pyrolyse

Les rendements des principaux produits de pyrolyse sont illustrés dans le Tableau 37 et discutés dans les paragraphes suivants. Rappelons que le rendement organique ne correspond pas au rendement de la phase organique mais au rendement des molécules organiques contenues dans la bio-huile. L'incertitude expérimentale a été déterminée à partir de deux répétitions du test 100-20-460. Les faibles valeurs des écart-types calculés à partir de ces deux répétitions confirment la bonne répétabilité de la méthode expérimentale.

**Tableau 37 : Effets de la conversion catalytique des vapeurs de PF à deux températures sur les rendements des produits de pyrolyse. Les valeurs d'écart-type montrées ont été calculées à partir de deux répétitions du test 100-20-460.**

	vide-460	100-20-460	vide-500	100-20-500	Ecart-type
<i>Rendements produits %</i>					
<b>Organique</b>	39,6	23,5	39,0	19,5	± 0,6
<b>Eau</b>	21,9	21,5	18,9	23,3	± 0,2
<b>Légers</b>	5,6	13,8	6,6	13,2	± 0,1
<b>Char</b>	14,4	12,6	14,7	14,1	± 0,3
<b>Gaz</b>	16,7	25,2	17,0	27,8	± 1,3
<b>Coke</b>	-	1,7	-	2,1	± 0,2
<b>Total</b>	98,7	98,0	96,2	99,9	± 1,7
<i>Rendements gaz %</i>					
<b>CO<sub>2</sub></b>	10,0	12,7	9,25	14,7	± 0,5
<b>CO</b>	5,8	12,2	6,5	10,2	± 0,5
<b>CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub></b>	1,0	2,2	1,2	2,9	± 0,1
<b>H<sub>2</sub></b>	0,04	0,04	0,04	0,1	± 0,003
<b>CO/CO<sub>2</sub></b>	0,6	0,8	0,7	0,7	

Comme attendu, le traitement catalytique des vapeurs de PF produit une baisse du rendement organique de 42% pour le test 100-20-460 et de 50% pour le test 100-20-500 par rapport aux tests vide-460 et vide-500, respectivement. Dans les deux cas la diminution du rendement organique est accompagnée par une augmentation notable du rendement en légers et gaz. Remarquons un léger accroissement du rendement en coke avec l'augmentation de la température de catalyse. Enfin, contrairement à nos attentes, le rendement en eau augmente uniquement dans le cas du test 100-20-500. Ceci pourrait indiquer que les réactions de déshydrations sont favorisées avec l'augmentation de la température de catalyse. Néanmoins, ces résultats sont à prendre avec précaution car il se peut que le système et la température de condensation n'aient pas été optimaux pour assurer la récupération de la totalité d'eau produite lors de la catalyse.

Globalement, l'utilisation de la HMF190 produit une hausse dans les rendements des gaz majoritaires CO et CO<sub>2</sub>. Cette hausse est accentuée avec l'augmentation de la température de catalyse. Le groupe des hydrocarbures légers (CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) montre une tendance analogue à celle des gaz majoritaires. En revanche, le rendement en H<sub>2</sub> augmente uniquement pour le test 100-20-500.

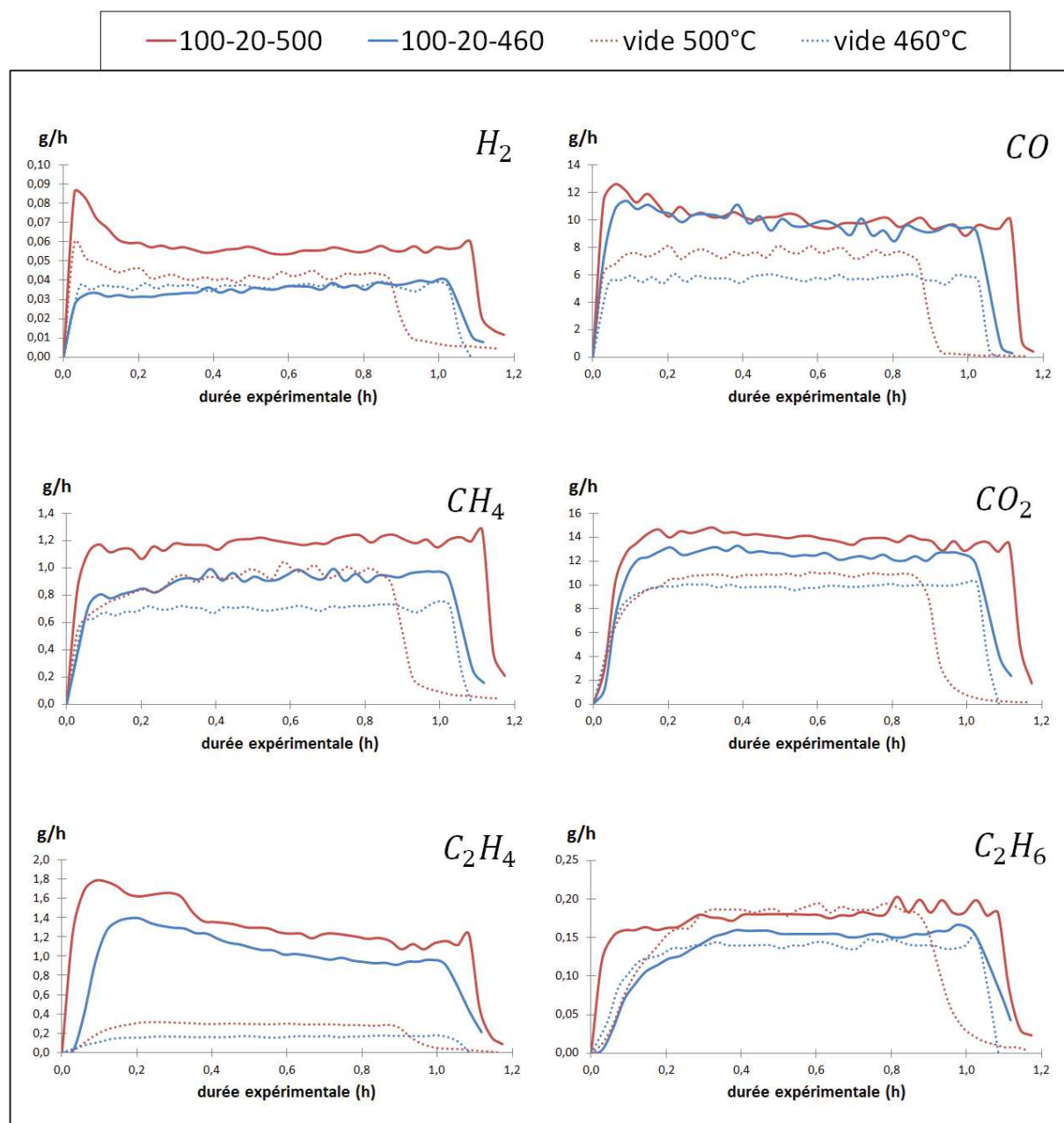
Sur la base de ces résultats nous pouvons affirmer que la zéolite HMF190 favorise des réactions de décarboxylation, décarbonylation et, dans une moindre extension, des réactions de craquage. L'augmentation du rendement en H<sub>2</sub> dans le cas du test 100-20-500 pourrait s'expliquer par une

amplification des réactions de cokage au sein du pellet de catalyseur. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation du rendement en coke observée pour ce test.

### 3.2. Evolution de gaz de pyrolyse

L'évolution de la production instantanée de chaque gaz au cours des tests de référence (vide-460 et vide-500) et de catalyse (100-20-460 et 100-20-500) a été détaillée dans la Figure 71 et discutée dans les paragraphes suivants.

Figure 71 : Evolution de la production massique instantanée des gaz au cours des tests de référence (vide-460 et vide-500) et tests catalytiques (100-20-460 et 100-20-500).





Concernant les gaz majoritaires CO et CO<sub>2</sub>, nous observons une légère diminution de leur production au cours de test catalytiques. Malgré cette diminution, l'activité de la HMF190 en la décarboxylation et la décarbonylation des vapeurs de PF est encore notable à la fin du test, indépendamment de la température de catalyse utilisée.

Dans le cas des hydrocarbures légers : méthane, éthane et éthylène (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), nous constatons des tendances particulières selon le gaz considéré. Ainsi, contrairement au méthane et éthane, dont valeurs de production instantanée ne montrent aucune tendance claire, la production d'éthylène diminue notablement au cours des tests catalytiques.

Concernant la production de H<sub>2</sub>, nous n'observons aucune tendance claire au cours du test. Néanmoins, nos résultats indiquent dans le cas de tests (vide-500 et 100-20-500) conduits à 500°C, un pic transitoire de la production de ce gaz au début du test, ce que l'on pourrait attribuer à la formation du coke sur la surface du réacteur (dans le cas du test vide-500), ou bien, sur la surface des pellets de catalyseur (dans le cas du test 100-20-500).

Pour conclure, notons que dans cette étude nous avons pu déterminer l'impact du traitement catalytique sur la production des hydrocarbures linéaires les plus simples (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Cependant, il a déjà été établi que d'autres hydrocarbures de chaîne plus longue (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>) sont aussi produits lors du craquage des vapeurs de PF<sup>365</sup>. C'est ainsi que l'incorporation dans l'analyseur  $\mu$ -GC d'une troisième colonne chromatographique adaptée pour la détection de ces molécules, pourrait être une solution pertinente afin d'améliorer l'identification de l'ensemble des gaz issus des réactions de craquage.

➤ *Peut-on utiliser l'éthylène comme un indicateur de la désactivation du catalyseur ?*

Les résultats exposés précédemment ont démontré que :

- L'éthylène est un produit des réactions de craquage de vapeurs de PF catalysées en présence de la HMF190.
- Sa production diminue progressivement au cours du test comme résultat, probablement, du blocage de l'accès des réactifs aux sites actifs du catalyseur par la formation du coke.

Sur la base de ce constat et, compte tenu que la production d'éthylène est très faible pour les tests de référence (ce qui n'est pas le cas pour les gaz majoritaires CO et CO<sub>2</sub>), nous pouvons conclure que ce gaz est un bon indicateur de la désactivation du catalyseur.

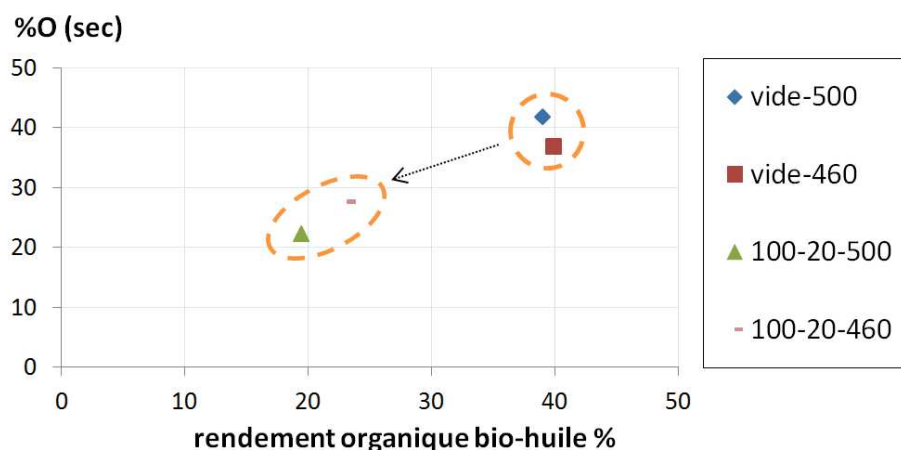
### 3.3. Composition élémentaire des bio-huiles

Rappelons que dans le cadre de nos travaux de recherche l'objectif visé du traitement catalytique est la production d'une bio-huile libre de solides et partiellement désoxygénée apte pour une valorisation énergétique, par exemple : le co-raffinage. Cette diminution de la teneur en oxygène doit être accomplie tout en minimisant la perte du rendement organique.

Avant toute chose, il est nécessaire de préciser que dans le cas des bio-huiles catalytiques, seule la phase organique, récupérée après le protocole de séparation de phases, a été utilisée pour la détermination de la composition élémentaire. Nous avons privilégié l'analyse de la phase organique au détriment de la phase aqueuse car le haut contenu en eau de cette dernière (>70%wt) a produit une forte incertitude analytique de façon systématique. Au contraire, dans le cas des bio-huiles de référence (non-catalytiques), la composition élémentaire a été déterminée à partir d'un échantillon de bio-huile complète, puisque celle-ci ne présentait pas de séparation de phase. Afin de pouvoir comparer les résultats, toutes les compositions élémentaires sont exprimées sur base anhydre. Enfin, nous devons préciser que cette démarche analytique néglige la composition élémentaire des molécules organiques qui restent dans la phase aqueuse.

La Figure 72 illustre le pourcentage en oxygène (exprimé sur base anhydre) en fonction du rendement organique pour les quatre tests.

Figure 72 : Impact de conversion catalytique des vapeurs de PF sur le taux de désoxygénation et le rendement organique des bio-huiles.



Une comparaison entre le groupe des bio-huiles de référence et le groupe de bio-huiles catalytiques révèle une diminution notable de la teneur en oxygène en présence du catalyseur. Cette diminution est accompagnée d'une perte considérable du rendement organique. En outre, si on s'intéresse à l'effet de la température de catalyse, nous constatons une augmentation du taux de désoxygénation<sup>j</sup> de 13% avec l'augmentation de la température de catalyse. Cependant, cette augmentation du taux de désoxygénation est accompagnée d'une perte du rendement organique plus importante.

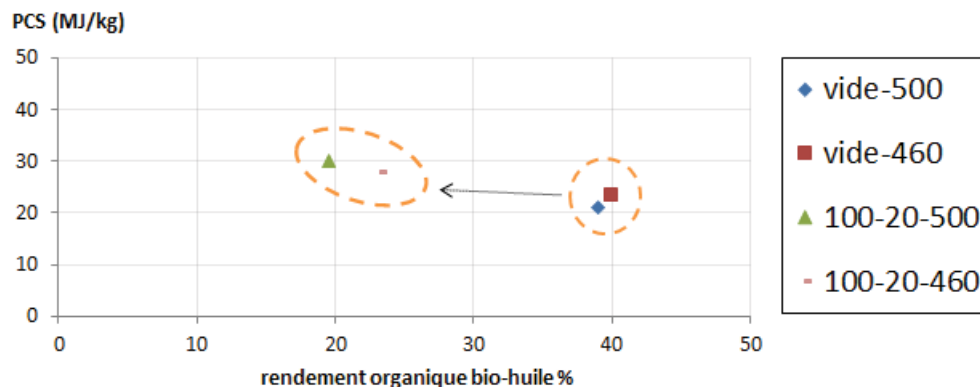
Un autre indicateur du contenu énergétique d'un combustible à l'état solide ou liquide est le pouvoir calorifique supérieur (PCS). La Figure 73 illustre les valeurs du PCS pour les quatre échantillons, représentées en fonction du rendement organique des bio-huiles.

Comme attendu, d'après les résultats exposées dans le paragraphe précédent, la comparaison entre le groupe de tests de référence et le groupe de tests catalytiques révèle un effet notable du traitement catalytique sur les valeurs de PCS des bio-huiles. Ainsi, nous constatons des valeurs de PCS d'environ 30 MJ/kg pour les bio-huiles catalytiques, ce qui résulte être une valeur intermédiaire entre le PCS du bois, ou bien, d'une huile de pyrolyse conventionnel ( $\approx 20$  MJ/kg) et, le PCS d'un fioul

<sup>j</sup> Le taux de désoxygénation a été défini dans l'ANNEXE 3.

lourd ( $\approx 40$  MJ/kg). Enfin, notons que l'augmentation de la température de catalyse produit une légère augmentation du contenu énergétique de la bio-huile catalytique.

Figure 73 : Impact de conversion catalytique des vapeurs de PF sur le pouvoir calorifique supérieur (PCS). Les valeurs de PCS ont été calculées à partir de la relation de channiwala<sup>56</sup>



### 3.4. Composition chimique de la fraction volatile de bio-huiles

Les rendements pour l'ensemble des molécules quantifiées par GC/MS sont détaillés dans l'ANNEXE 12. Afin de simplifier l'interprétation des résultats GC/MS, nous utiliserons un pourcentage de variation par groupe, que par la suite nous appellerons simplement « taux conversion ». Le taux de conversion pour chaque température a été calculé à partir de résultats obtenus pour les tests de référence vide-460 et vide-500 selon les équations 12 et 13.

$$(-X_{i,460}) = \frac{R_{i,vide-460} - R_{i,100-20-460}}{R_{i,vide-460}} * 100 \quad \text{Équation 12}$$

$$(-X_{i,500}) = \frac{R_{i,vide-500} - R_{i,100-20-500}}{R_{i,vide-500}} * 100 \quad \text{Équation 13}$$

Les valeurs des taux de conversion de chaque groupe pour les deux températures de catalyse, 460 et 500°C sont détaillées dans le Tableau 38. Nous avons identifié chaque groupe à l'aide d'une nomenclature numérique. Les valeurs négatives indiquent une diminution du rendement du groupe, tandis que, les valeurs positives indiquent une augmentation de la production du groupe. Le taux de conversion des naphtalénols à 500°C a été supposé supérieur à 100% car le rendement obtenu pour ce groupe dans le test de référence a été proche à zéro.

Globalement, ces résultats confirment les tendances typiquement observées pour les molécules analysées en GC/MS lors de la conversion des vapeurs de PF à partir des zéolites acides<sup>295,371,372</sup>. Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons classer l'ensemble de groupes de molécules dans trois grands blocs :



- Un **premier bloc** rassemblant les groupes des molécules dérivées des holocelluloses (groupes 1 à 6), soit : alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, dérivés à motif furane et anhydro sucres.
- Un **deuxième bloc** rassemblant les hydrocarbures aromatiques (groupes 7 à 9), phénols, méthylphénols et naphtalénols.
- Un **troisième bloc** rassemblant les espèces dérivées de la décomposition de la lignine (groupes 10 à 15), c'est-à-dire : catéchols, guaïacols et syringols.

Suivant cette classification, nous pouvons affirmer que :

La HMF190 est un catalyseur très actif pour la conversion des molécules de faible masse molaire principalement dérivées de la décomposition des holocelluloses (groupes 1 à 6). Pour ce bloc, la température de catalyse n'a pas un impact notable sur l'activité du catalyseur.

La HMF190 est un catalyseur sélectif dans la production des molécules aromatiques (groupe 7) et, dans une moindre mesure, des phénols, méthylphénols, naphtalénols et catéchols (groupes 8, 9 et 10). Pour ce bloc, les taux de conversion obtenus sont élevés du fait que les rendements pour ces molécules dans les bio-huile de référence sont proches à zéro.

L'activité de la HMF190 dans la conversion des molécules dérivées de la décomposition de la lignine (groupes 10-14) est, à priori, influencée par la température de catalyse. Cependant, compte tenu de la propension de ces molécules à réagir vis-à-vis des réactions de craquage en phase homogène (voir ANNEXE 8), ces différences sont probablement produites par l'effet de la température *per se*, étant indépendantes de l'action du catalyseur.

**Tableau 38 : Taux de conversion des groupes des molécules quantifiées par GC/MS sur un lit de pellets de HMF190 à deux températures 460 et 500°C.**

Reference	Groupe	X <sub>460</sub>	X <sub>500</sub>
1	Alcools + aldéhydes	-67	-88
2	Cétones linéaires	-81	-91
3	Cétones cycliques	-22,5	-32
4	Acides carboxyliques	-67	-78
5	Dérivés motif furanique	-87	-81,5
6	Anhydro sucres	-70	-79
7	BTX + indène + naphtalènes	5843	3654
8	Phénols + méthylphénols	553	470
9	Naphtalénols	537	>100
10	Catéchols	3	22
11	Guaïacols	-31	9,5
12	Guaïacols chaine insaturée	-36	-4
13	Guaïacols chaine oxygénée	-50	-18
14	Syringols	-40	-7
15	Syringols chaine oxygénée	17	18

## 4. Impact du WHSV

Dans cette section nous présentons les résultats d'une étude de l'impact du paramètre WHSV sur la conversion catalytique des vapeurs de PF sur un lit de pellets de HMF190. Rappelons que le paramètre WHSV est défini comme le rapport entre le débit massique d'alimentation de la biomasse et la masse de catalyseur.

Nous avons effectué un total de cinq tests catalytiques. Ces tests peuvent être divisés en deux groupes en fonction de la valeur du rapport (B/C) utilisée<sup>k</sup>. Les conditions opératoires et la nomenclature pour les cinq tests sont résumées dans Le Tableau 39. La nomenclature des essais a été détaillée dans la section précédente. Notons que pour cette étude nous avons fixé la température de catalyse à 460°C. Ce choix a été effectué afin de limiter les effets du craquage thermique en phase homogène des vapeurs dans le réacteur catalytique. En effet, la diminution du débit de biomasse entraîne une diminution du débit total de vapeurs (gaz vecteur + vapeurs de pyrolyse) en produisant ainsi une augmentation du temps de séjour des vapeurs dans le réacteur catalytique.

**Tableau 39 : Paramètres opératoires utilisés pour l'ensemble des tests de l'étude WHSV. L'écart existant entre les valeurs du débit de biomasse visées (200, 100 et 50 g.h<sup>-1</sup>) et les valeurs finalement obtenues est dû aux incertitudes de l'étalonnage de la vis de dosage.**

Paramètre \ nomenclature	180-20-460	100-20-460	50-20-460	210-50-460	60-50-460
T <sub>réacteur catalyse</sub> (°C)	460 ± 10				
Quantité biomasse (g)	100				
Durée (h)	0,6	1	2	0,4	1,6
Débit de biomasse (g.h <sup>-1</sup> )	180	100	50	210	60
Quantité de catalyseur (g)	20			50	
WHSV (h <sup>-1</sup> )	9,2	4,4	2,5	4,2	1,2
B/C	5			2	

Par conséquent, ce plan expérimental rends possible trois analyses différents :

1. **Evaluer l'impact du WHSV** indépendamment de la combinaison du débit de biomasse ou la masse de catalyseur utilisée.
2. Déterminer **l'influence de la variation du débit de biomasse à masse de catalyseur constante** par comparaison des résultats obtenus pour les trois tests du groupe (B/C=5).
3. Déterminer **l'influence de la masse de catalyseur pour des valeurs du débit de biomasse similaires**. Ceci est possible par comparaison entre les tests 180-20-460 et 50-20-460 du groupe (B/C=5), par rapport aux tests 210-50-460 et 60-50-460 du groupe (B/C=2).

<sup>k</sup> Rappelons que le rapport (B/C) fait référence au rapport entre la masse de biomasse et la masse de catalyseur utilisée.

## 4.1. Rendements en produits de pyrolyse

Les rendements des principaux produits de pyrolyse sont détaillés dans le Tableau 40. L'incertitude expérimentale a été déterminée à partir de deux répétitions du test 100-20-460. En complément, et dans le but de mieux visualiser les tendances dans les rendements de chaque produit pour l'ensemble de tests avec la variation du paramètre WHSV, nous avons représenté dans la Figure 74 les droites calculées par régression linéaire. L'ensemble des résultats sont discutés dans les paragraphes suivants.

Tableau 40 : Rendements des principaux produits de pyrolyse pour l'ensemble des tests de cette étude.

	180-20-460	100-20-460	50-20-460	210-50-460	60-50-460	Ecart-type
WHSV (h <sup>-1</sup> )	9,2	4,4	2,5	4,2	1,2	
(B/C)	5			2		
Rendement Produits %						
Organique	27,2	23,2	13,8	15,6	11,9	± 0,6
Eau	22,2	21,5	22,9	26,4	19,6	± 0,2
Légers	11,4	13,8	14,6	14,4	15,8	± 0,1
Char	12,6	12,6	11,6	11,6	12,5	± 0,3
Gaz	19,3	25,2	25,1	26,0	26,3	± 1,3
Coke	1,4	1,7	1,5	2,2	2,7	± 0,2
Total	94,1	98,0	91,7	96,1	88,9	± 1,7
Rendement gaz %						
CO <sub>2</sub>	9,7	12,7	13,2	13,4	12,6	± 0,5
CO	8,1	10,2	9,7	10,0	10,8	± 0,5
CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub>	1,4	2,2	2,2	2,5	2,8	± 0,1
H <sub>2</sub>	0,02	0,04	0,04	0,04	0,05	± 0,003
CO/CO <sub>2</sub>	0,8	0,8	0,7	0,7	0,9	

Globalement, les bilans de matière globale bouclent au-dessus de 95% à exception des tests 50-20-460 et 60-50-460 pour lesquels le bouclage a été de 91 et 89%, respectivement. Cet écart peut être attribué à une diminution de l'efficacité du système de condensation due à la forte dilution des vapeurs dans le flux de gaz vecteur.

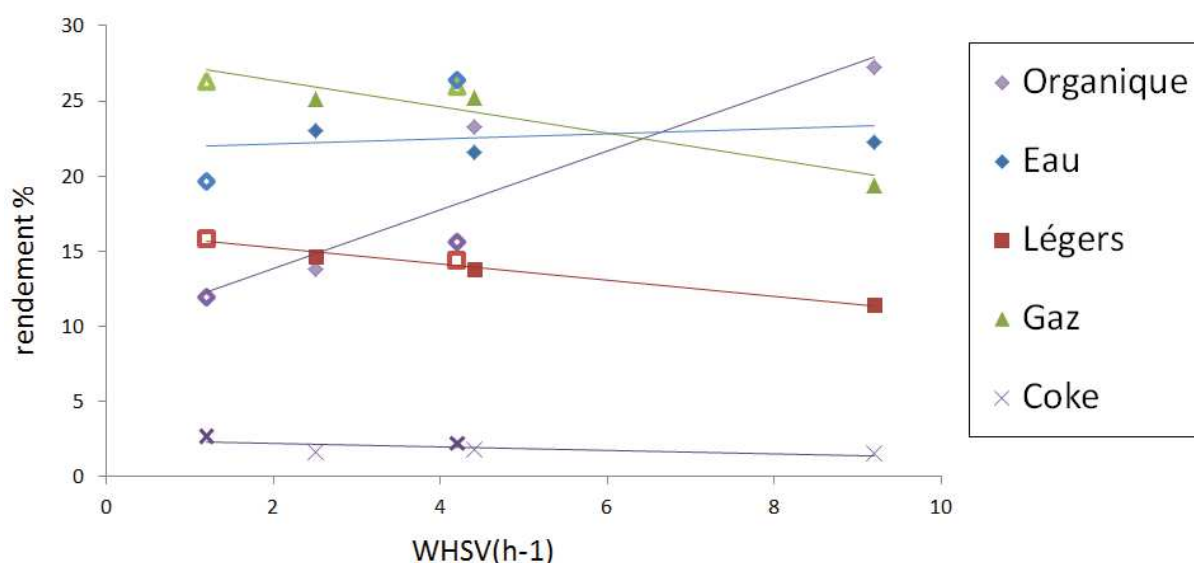
Si nous nous intéressons d'abord à l'impact du WHSV sur les rendements (Figure 74), nous pouvons constater un bon ajustement des valeurs des rendements par rapport à la droite calculée par régression linéaire à l'exception des valeurs du rendement organique et du rendement en eau. Malgré la dispersion observée pour le rendement organique et le rendement en eau, ces résultats confirment que la diminution de la valeur de WHSV entraîne une intensification des effets du traitement catalytique, c'est-à-dire : une augmentation du rendement en gaz, légers et coke en détriment du rendement organique. En revanche, le rendement en eau ne montre aucune tendance logique.

En outre, si nous analysons les rendements obtenus pour les tests du groupe (B/C=5) à l'aide du Tableau 40, nous pouvons affirmer que la diminution du débit de biomasse pour une masse de catalyseur constante produit une augmentation du rendement en légers et gaz. Cette augmentation

se produit en détriment du rendement organique. En revanche, aucune conclusion ne peut être tirée concernant l'impact du débit de biomasse sur le rendement en coke ou le rendement en eau compte tenu de l'incertitude expérimentale.

Enfin, la comparaison entre les valeurs de rendements obtenus pour les tests : 180-20-460 et 50-20-460 du groupe (B/C=5), par rapport aux tests : 210-50-460 et 60-50-460 du groupe (B/C=2), nous permet d'affirmer que l'augmentation de la masse de catalyseur pour des débits de biomasse similaires, produit une intensification des effets catalytiques, toujours en détriment du rendement organique.

Figure 74 : Impact du WHSV sur les rendements des principaux produits de pyrolyse. Les points creux correspondent aux tests du groupe (B/C)=2 et les points pleins à (B/C)=5.



## 4.2. Composition élémentaire des bio-huiles

La composition élémentaire (exprimée sur base anhydre) de chaque bio-huile catalytique a été détaillée dans Tableau 69. A titre d'indicatif nous incluons les résultats du test de référence vide-460. Rappelons que seule la phase organique a été utilisée pour la détermination de la composition élémentaire des bio-huiles catalytiques. En revanche, dans le cas du test de référence la composition élémentaire correspond à la bio-huile complète.

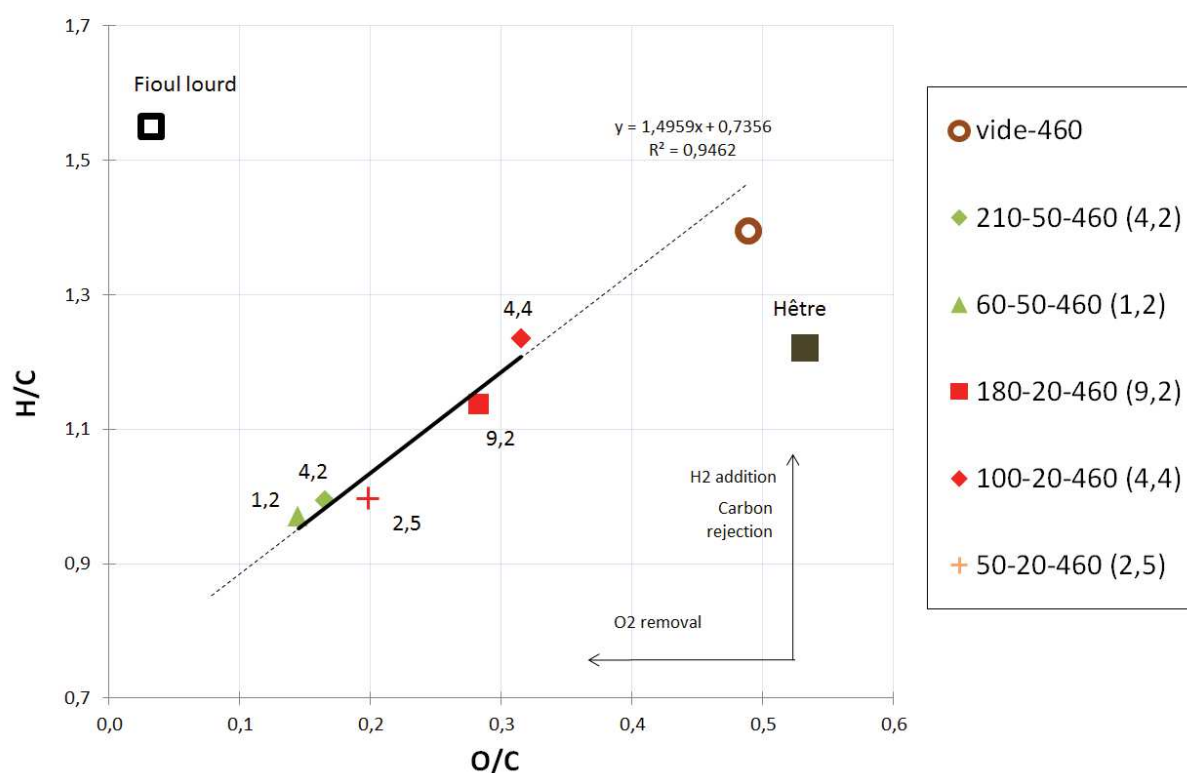
Globalement, ces résultats confirment l'activité de la HMF190 dans la désoxygénation partielle des bio-huiles. La comparaison des bio-huiles catalytiques par rapport à la bio huile de référence indique une augmentation de la teneur en carbone et une diminution de la teneur en oxygène. Cette tendance est accentuée au fur et à mesure que la valeur du WHSV s'approche à zéro.

Tableau 41 : Composition élémentaire en % massique (sur base anhydre).

échantillon	WHSV (h <sup>-1</sup> )	%C	%H	%O	%N
Vide-460	-	56,4 ± 0,6	6,6 ± 0,01	36,9 ± 0,7	0,1 ± 0,01
180-20-460	9,2	67,8 ± 0,1	6,4 ± 0,01	25,5 ± 0,1	0,2 ± 0,01
100-20-460	4,4	65,5 ± 0,3	6,7 ± 0,01	27,6 ± 0,5	0,18 ± 0,01
210-50-460	4,2	76,6 ± 0,4	6,4 ± 0,1	16,8 ± 0,45	0,18 ± 0,1
50-20-460	2,5	74,0 ± 0,1	6,2 ± 0,01	19,6 ± 0,1	0,19 ± 0,01
60-50-460	1,2	78,3 ± 0,1	6,4 ± 0,01	15,1 ± 0,1	0,18 ± 0,03

L'impact du WHSV sur la composition élémentaire des bio-huiles catalytiques a été illustré à l'aide d'un diagramme de Van Krevelen (Figure 75). Les valeurs correspondantes aux tests WHSV ont été corrélées par régression linéaire. A titre indicatif nous avons inclus les valeurs d'une bio huile non catalytique (vide-460), la valeur correspondante au fioul lourd et à la sciure du hêtre.

Figure 75 : Distribution sur un diagramme de Van Krevelen des bio-huiles obtenues dans cette étude. Le rapport (H/C) et (O/C) ont été calculés à partir de la composition molaire (en base anhydre).



Globalement, ces résultats illustrent les tendances dégagées à partir des valeurs de composition élémentaires (Tableau 41). En outre, malgré la valeur élevée du coefficient de corrélation ( $R^2=0,94$ ), les points correspondants aux tests : 210-50-460 et 180-20-460, ne suivent pas un ordre logique par rapport au paramètre WHSV. Etant donné que ces deux tests ont été effectués sous un haut débit de biomasse, nous pourrions spéculer sur un possible effet positif du débit de biomasse sur le taux de

désoxygénation. Néanmoins, des tests complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

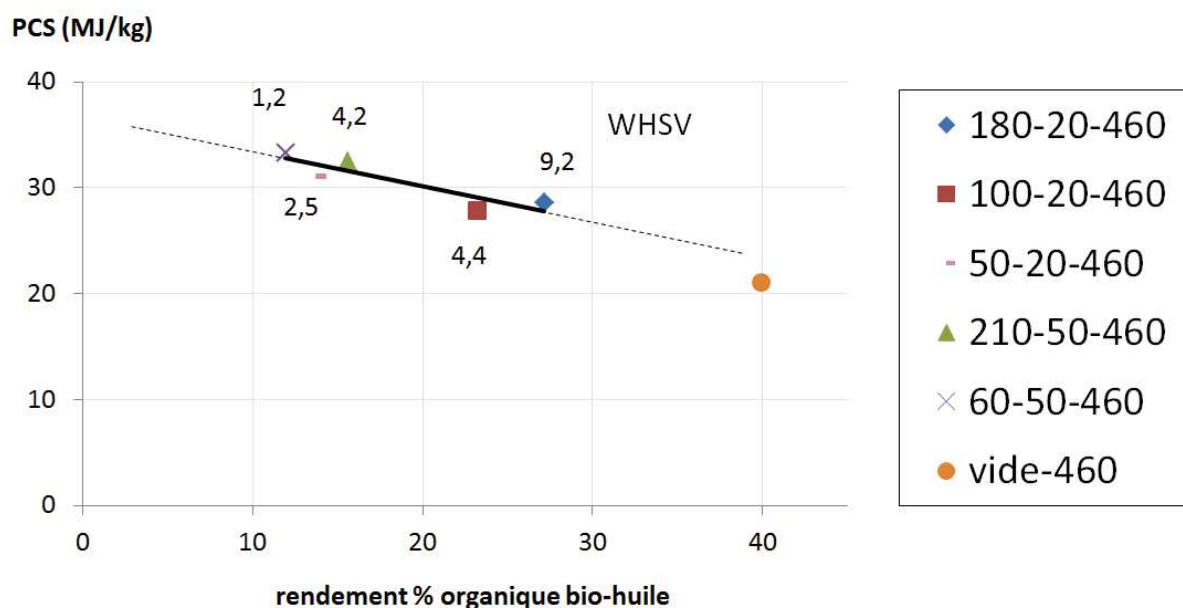
En outre, cette représentation met en évidence que le traitement catalytique des vapeurs de PF est une voie efficace pour la désoxygénation partielle des bio-huiles mais qu'il s'accompagne d'une perte d'hydrogène également. Ainsi, l'apport d'hydrogène serait indispensable afin d'augmenter le ratio H/C des bio-huiles catalytiques et donc, se rapprocher du domaine de combustibles fossiles, tels que le fioul lourd.

La Figure 76 illustre l'impact du WHSV sur les valeurs du PCS des bio-huiles catalytiques représentées en fonction du rendement organique. Rappelons que les valeurs de PCS ont été calculées à partir de la relation de Channiwala. A l'égal que dans le cas précédent, nous avons ajusté par régression linéaire les valeurs de tests conduits pour l'étude du WHSV. A titre indicatif, nous incluons les résultats du test vide-460.

Les résultats indiquent que la diminution de la valeur du WHSV produit une augmentation du pouvoir calorifique des bio-huiles catalytiques. Cependant, l'augmentation du pouvoir calorifique se produit en détriment du rendement organique. Ainsi, ces résultats suggèrent qu'il existe un compromis à trouver entre l'augmentation du pouvoir calorifique des bio-huiles et la préservation du rendement organique. D'après nos résultats, une valeur du WHSV  $\approx 4$  ( $\text{h}^{-1}$ ) permettrait d'obtenir une bio-huile avec un PCS  $\approx 30$  (MJ/kg) avec un rendement organique d'environ 20% de la biomasse introduite.

Enfin, notons que cette corrélation est, à priori, uniquement applicable pour cette formulation de catalyseur et dans des conditions opératoires similaires. Des études complémentaires seraient nécessaires pour vérifier si cette corrélation est aussi présente pour autres catalyseurs et conditions opératoires.

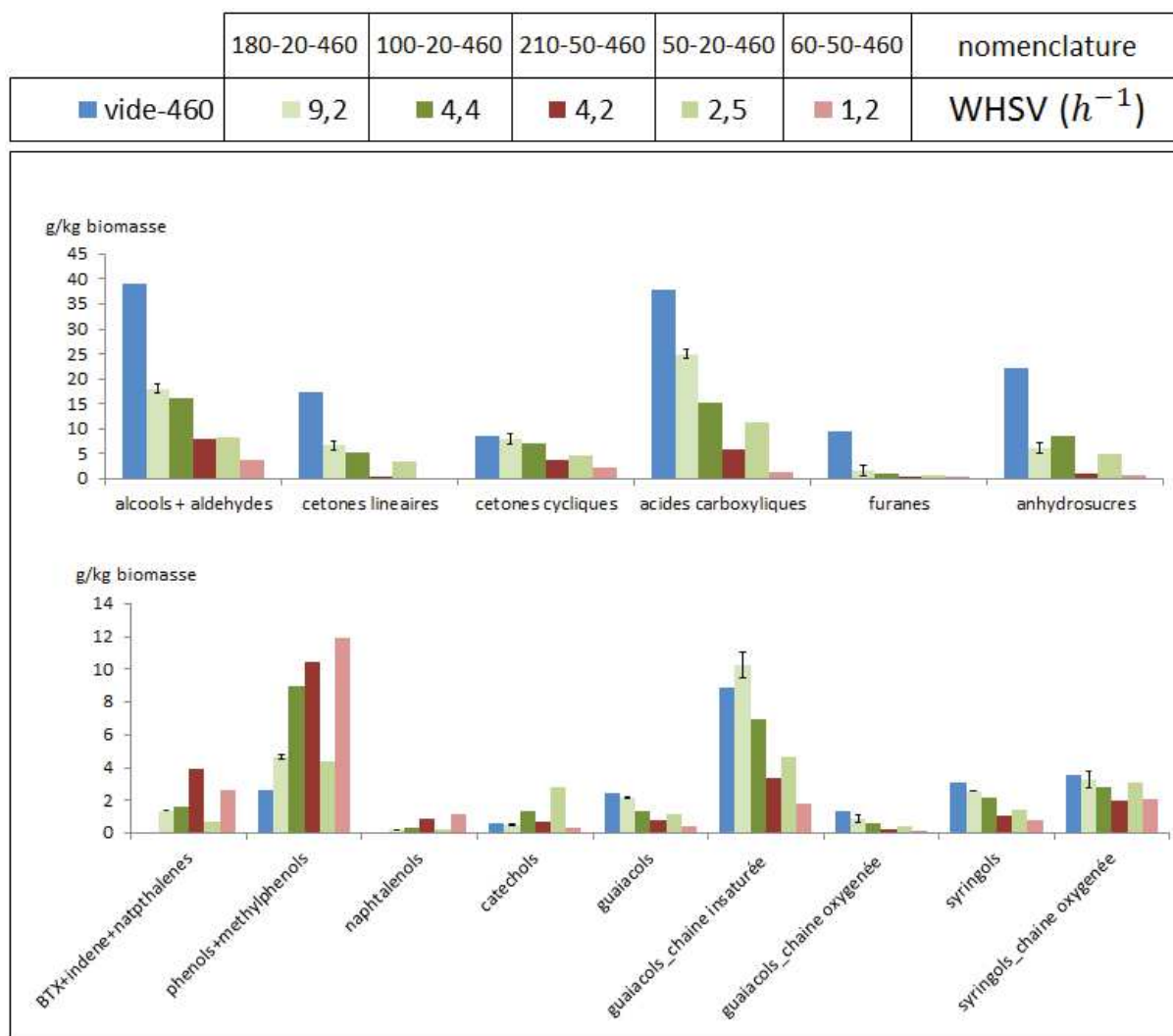
Figure 76 : Impact du WHSV sur le pouvoir calorifique supérieure (PCS) représenté en fonction du rendement organique des bio-huiles.



### 4.3. Composition chimique de la fraction volatile des bio-huiles

Les rendements des principaux groupes de molécules quantifiées par GC/MS sont illustrés dans la Figure 77 et discutés dans les paragraphes suivants selon la classification (par bloc) définie dans la section précédente (section 3.4). Les barres en couleur verte correspondent aux tests du groupe (B/C=5), tandis que, les barres en couleur rouge correspondent aux tests du groupe (B/C=2). A titre indicatif nous avons inclus les rendements obtenus pour le test de référence vide-460. Une liste complète des valeurs par molécule a été détaillée dans l'ANNEXE 12.

Figure 77 : Rendements des groupes de molécules quantifiées par GC/MS. L'incertitude expérimentale a été déterminée à partir de deux répétitions du test 100-20-460



Globalement, si nous nous intéressons à l'impact du WHSV sur les différents groupes de molécules quantifiées par CGMS, nous pouvons affirmer que :

- La diminution du WHSV produit une tendance décroissante nette pour les groupes de molécules dérivées de la décomposition des holocelluloses. Néanmoins, les groupes de



cétones linaires, anhydro sucres et, dans une moindre mesure des acides carboxyliques, manifestent une variation plus prononcée pour les tests du groupe (B/C=2).

- De manière inattendue, le rendement en hydrocarbures aromatiques n'augmente pas avec la diminution du WHSV. La valeur du rendement maximale pour ce groupe correspond au test 210-50-460 effectué à une valeur du WHSV=4,4 ( $\text{h}^{-1}$ ).
- La diminution du WHSV produit une tendance décroissante nette pour les groupes de molécules dérivés de la lignine, en particulier : guaïacols et syringols.

En outre, si nous nous focalisons sur l'impact du débit de biomasse pour une masse de catalyseur constante, c'est le cas de tests du groupe (B/C=5), nous pouvons affirmer que la diminution du débit de biomasse entraîne :

- Une plus haute activité du catalyseur dans la conversion des groupes de molécules dérivées de la décomposition de holocelluloses, c'est-à-dire : alcools, aldéhydes, cétones (linaires et cycliques), acides carboxyliques et furanes. En revanche le rendement en anhydrosucres semble ne pas avoir été impacté.
- Aucune tendance nette dans le cas d'hydrocarbures aromatiques (BTX, indène, naphthalènes) et de phénols, méthylphénols et naphthalénols.
- Une augmentation notable du rendement en catéchols.
- Une diminution généralisée de guaïacols et syringols.

Enfin, si nous analysons l'impact de la masse de catalyseur en comparant les rendements obtenus pour les tests : 180-20-460 et 50-20-460 du groupe (B/C=5), par rapport aux tests : 210-50-460 et 60-50-460 du groupe (B/C=2), nous pouvons affirmer que l'augmentation de la masse de catalyseur (à WHSV plutôt constante) entraîne :

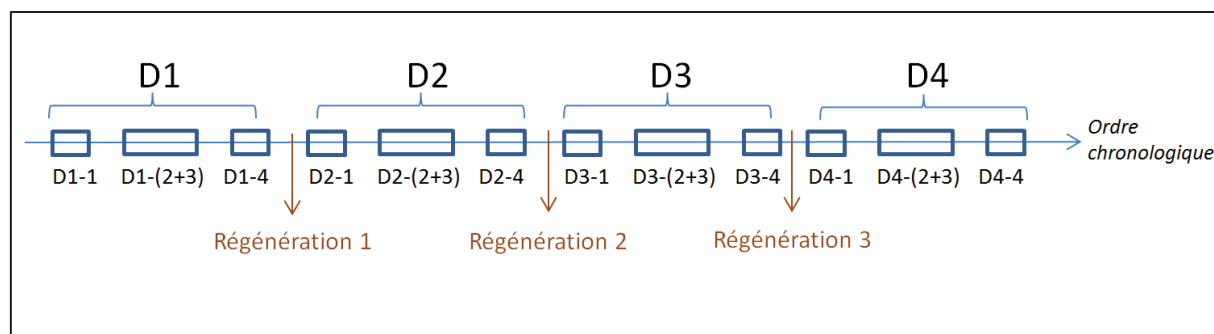
- Une plus forte conversion des molécules dérivées de la décomposition de holocelluloses. Notamment pour les cétones linéaires, les acides carboxyliques et les anhydrosucres.
- Une augmentation de la production d'hydrocarbures aromatiques, phénols et naphthalénols. Remarquons que le rendement de phénols et méthylphénols obtenue pour le test 100-20-460, est comparable à celui obtenu pour le test 210-50-460.
- Un plus fort taux de conversion pour les groupes de molécules dérivées de la décomposition de la lignine.

## 5. Etude de la désactivation d'une zéolite HMF190

Dans cette section nous présentons les résultats d'une étude menée sur l'impact du paramètre (B/C) lors de cycles successifs de catalyse-régénération. Rappelons que le terme B/C, qui correspond au rapport entre la masse de biomasse et la masse de catalyseur, peut être utilisé comme un indicateur du temps effectif d'exposition du catalyseur aux vapeurs de pyrolyse et pourtant, constitue un paramètre déterminant de la désactivation du catalyseur.

La Figure 78 schématise le plan expérimental suivi dans cette étude. En total, nous avons effectué quatre séries expérimentales (D1 à D4). Chaque série comporte trois tests catalytiques consécutifs pour un total de 400g de biomasse par série. L'ensemble de tests de cette étude ont été effectués à partir d'une seule charge initiale de 20g de pellets de HMF190, qui a été soumise à un traitement de régénération thermique *in-situ* entre chaque série. Le protocole expérimental utilisé pour effectuer les séries de tests « en séquence » a été déjà décrit (chapitre II, section 2.2.1)

Figure 78 : Plan et nomenclature pour les quatre séries et 12 tests menés dans cette étude.



À titre d'exemple, les conditions opératoires et la nomenclature pour la première série expérimentale (D1) ont été détaillées dans le Tableau 42. Les autres séries, nommées D2, D3 et D4, ont été conduites dans des conditions opératoires identiques à celles montrées pour D1. La température de catalyse a été fixée à  $500 \pm 10^\circ\text{C}$  afin d'augmenter la formation du coke (voir section 3.2) et donc, intensifier la cinétique de désactivation. Le débit de biomasse a été fixé à 100 g/h pour l'ensemble des tests, résultant en une valeur du  $\text{WHSV} \approx 4,4 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ .

Tableau 42 : Nomenclature et paramètres opératoires.

Paramètre	D1-1	D1-(2+3)	D1-4
Durée du test (h)	1	2	1
Quantité biomasse par test (g)	100	200	100
B/C (masse biomasse/ masse catalyseur)	5	15	20

Dans le reste de cette section, nous focaliserons notre analyse des résultats sur deux questions :

- 1) La désactivation du catalyseur au cours de la série D1.
- 2) L'impact des cycles successifs de catalyse-régénération sur la performance du catalyseur par comparaison des tendances obtenues pour les séries D1 et D4.

## 5.1. Protocole de régénération

Un protocole de régénération isothermique *in-situ* des pellets de catalyseur a été mis en place afin de limiter l'élévation brutale de la température produite lors de la combustion « non-contrôlée » du coke formé après traitement des vapeurs de PF. Ainsi, le catalyseur a été régénéré dans le réacteur catalytique suivant un programme de combustion caractérisé par :

- Une température de régénération constante de 550°C. Cette valeur correspond à la température de « burnout » obtenue par analyse TG des pellets de catalyseur cokés (Figure 79).
- Deux paliers de concentration du comburant. Dans notre cas, de l'oxygène pur (Figure 80).

A titre d'exemple, les températures du gaz et les concentrations molaires de CO<sub>2</sub>, CO et O<sub>2</sub> mesurées au cours de la troisième régénération (après la série D3) ont été illustrées dans la Figure 80. Comme attendu, l'introduction « contrôlée » d'oxygène pur (%O<sub>2</sub>>99,99) pendant la régénération a limité notablement l'augmentation de la température au sein du lit de catalyseur. Constatons que la combustion du coke produit principalement du CO<sub>2</sub> et, dans une moindre mesure, du CO. La Figure 81 correspond à une photographie de l'état du catalyseur avant et après le traitement de régénération.

A l'appui de ces résultats, nous pouvons conclure que :

- La régénération du lit de catalyseur est achevée après environ une 1h30 à compter du début de l'introduction d'oxygène.
- L'augmentation de la concentration d'oxygène dans le deuxième palier, n'entraîne pas une modification notable de la production de CO<sub>2</sub> ou CO.

Figure 79: Profil (-dTG) pour un échantillon constitué d'entre 4-6 pellets de catalyseur récupéré après le test 100-20-500 de la section précédente. L'analyse a été effectuée suivant le protocole DEGAZ+COMB.

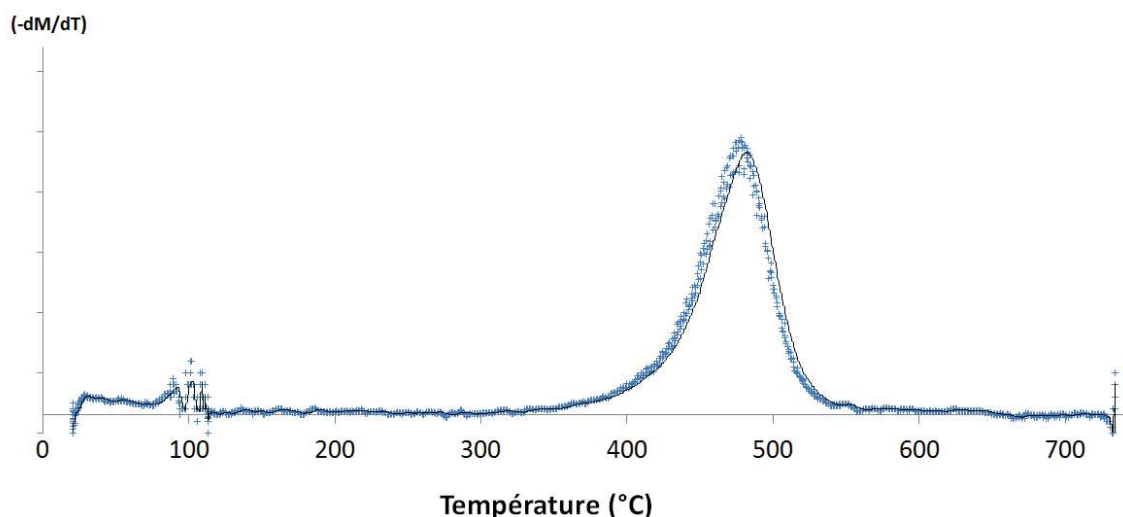


Figure 80 : Suivi de la température d'entrée et de sortie des gaz du réacteur catalytique et des flux molaires d'O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO lors de la régénération in-situ du catalyseur avant la série D4. Les lignes discontinues (rouge) correspondent avec la consigne fixée pour l'oxygène.

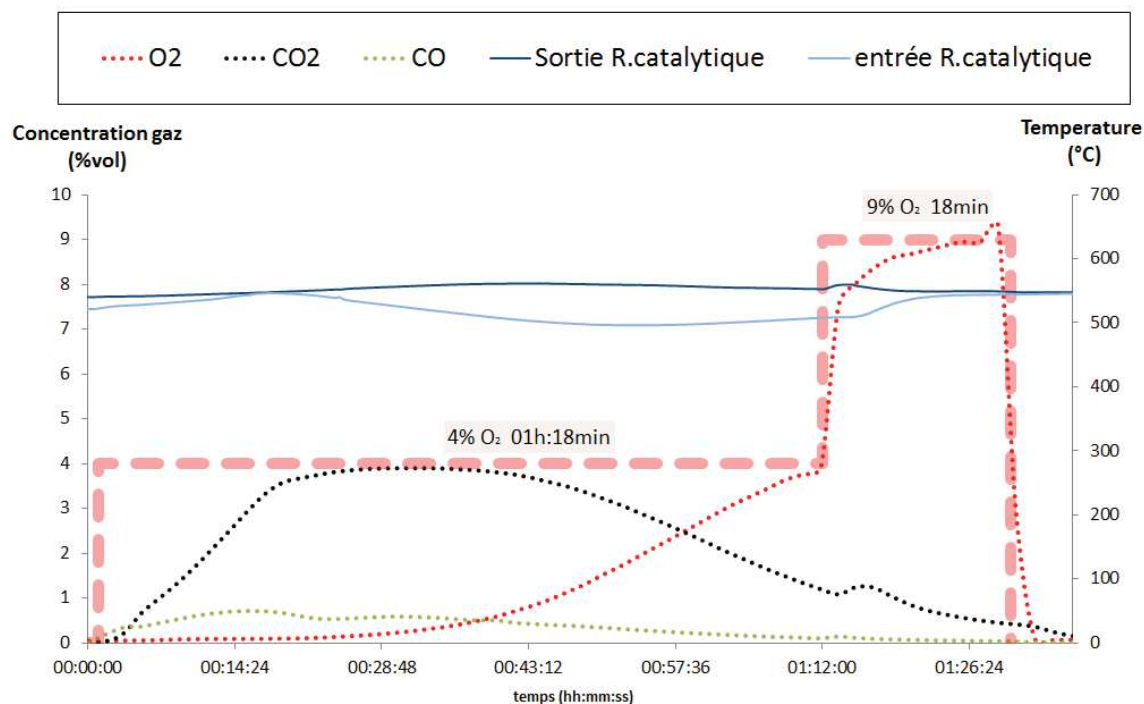
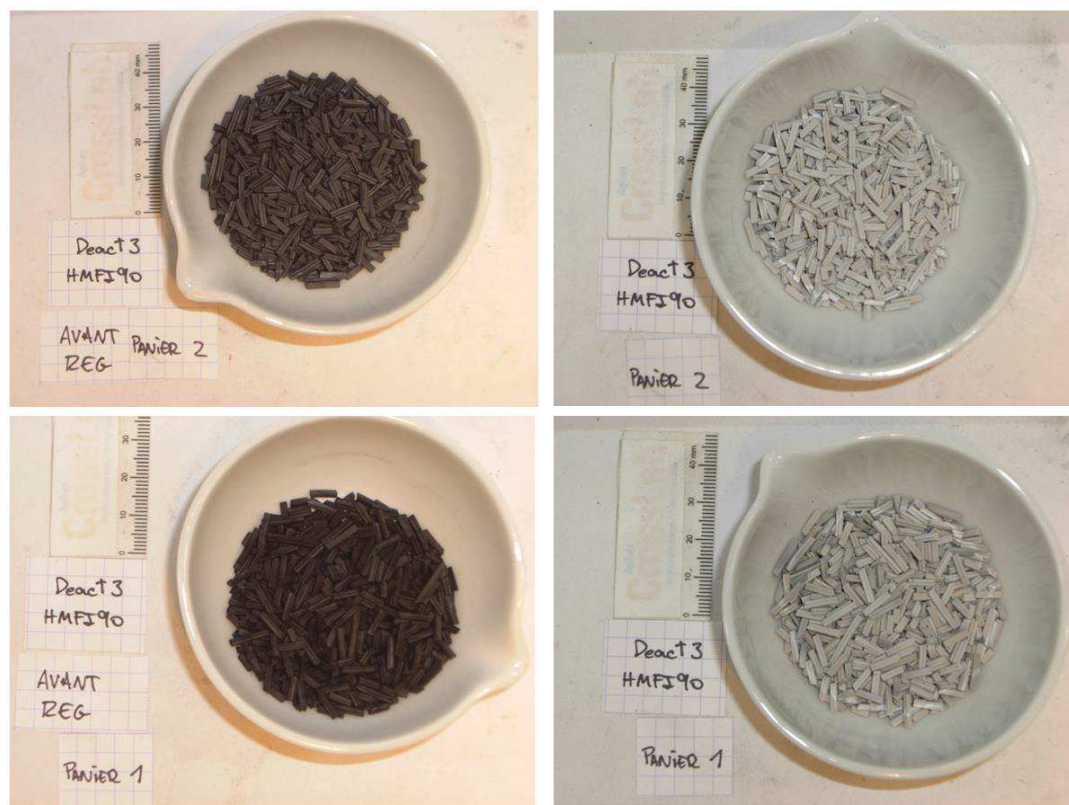


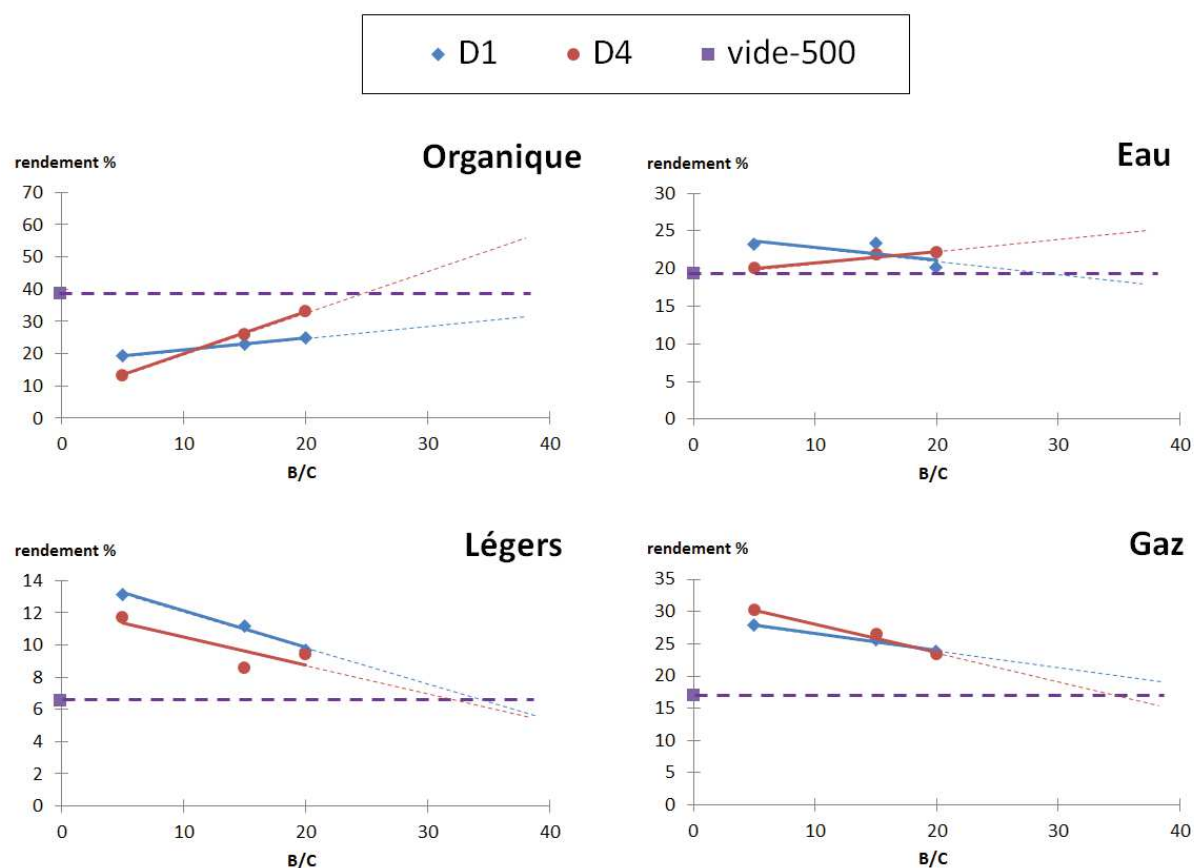
Figure 81: Photographies des pellets de HMF190 avant (gauche) et après (droite) la troisième régénération effectuée après la série D3. Les images inférieures correspondent au premier panier de catalyseur situé au début du lit catalytique, tandis que les supérieures correspondent au deuxième panier situé en continuation du premier.



## 5.2. Evolution des rendements en produits de pyrolyse

L'évolution des rendements de produits de pyrolyse au cours des séries D1 et D4 a été illustré dans la Figure 82. Les droites ont été calculées par régression linéaire des résultats de chaque série et extrapolées linéairement à titre indicatif. Les résultats obtenus pour le test vide-500 ont été inclus comme des valeurs indicatives d'une désactivation totale du catalyseur. Les bilans de matière globale bouclent entre 95% et 100% pour l'ensemble des tests.

Figure 82 : Rendements des produits de pyrolyse pour les séries D1 (bleu) et D4 (rouge) représentés en fonction du rapport B/C.



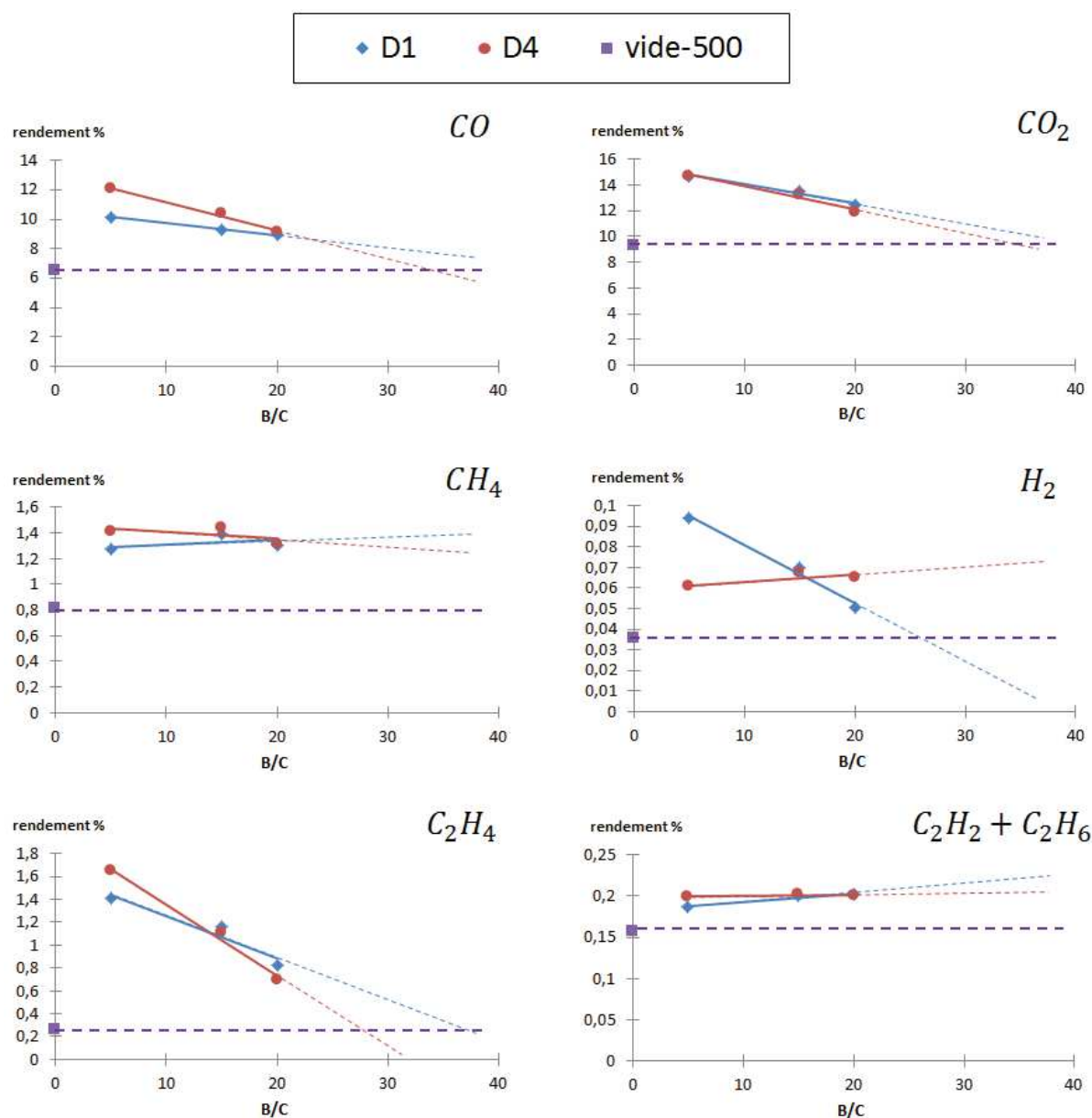
Les tendances obtenues pour la série D1 mettent en évidence une perte de l'activité du catalyseur. Ainsi, nous pouvons constater un accroissement du rendement organique et une diminution du rendement en légers et gaz au cours la série. L'extrapolation linéaire des tendances obtenues pour cette série jusqu'aux les valeurs obtenues pour le test de référence aboutit à titre indicatif à une valeur du rapport (B/C) égale ou supérieure à 30. Concernant le rendement en coke, nous n'avons pas pu déterminer son évolution au cours de série car celui-ci a été déterminé à partir du gain de masse du catalyseur après chaque série. Ainsi, le rendement en coke résultant pour la série D1 et D4 a été égal à 5,6% et 5,2%, respectivement.

Si nous nous intéressons à l'impact des cycles de catalyse-régénération sur l'activité du catalyseur, ces résultats nous permettent d'affirmer que :

- L'activité catalytique du test D4-1 est assez proche de celle initialement observée dans le test D1-1, même si des écarts sont constatés pour tous les rendements.
- Les tendances observées pour la série D1 sont globalement reproduites dans le cas de la série D4, dans le sens où l'activité catalytique diminue lorsqu'on augmente le rapport B/C. Cependant, nous pouvons remarquer une augmentation plus rapide du rendement organique dans le cas de la série D4, ce que l'on pourrait attribuer à une récupération trop rapide du flacon de la bio-huile effectuée lors de tests D4-1 et D4-2.

Les rendements pour les différents gaz au cours des séries D1 et D4 ont été illustrés dans la Figure 83. Les droites ont été calculées par régression linéaire des valeurs de chaque série et extrapolées linéairement. Les résultats obtenus pour le test vide-500 ont été inclus comme des valeurs indicatives d'une désactivation totale du catalyseur.

Figure 83 : Rendements des gaz pour les séries D1 (bleu) et D4 (rouge), représentés en fonction du rapport massique B/C.





L'évolution des gaz au cours de la série D1 indique que la désactivation du catalyseur entraîne la diminution de la production de CO<sub>2</sub>, CO et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. L'extrapolation à titre indicatif des tendances pour ces trois gaz suggère une désactivation totale du catalyseur pour une valeur du rapport B/C de l'ordre de 40.

Si nous nous intéressons à l'impact des cycles de catalyse-régénération sur l'activité du catalyseur, la comparaison entre les rendements obtenus pour la série D1 et la série D4 révèle que :

- La désactivation du catalyseur est plus rapide dans le cas de la série D4. En effet, on constate une diminution plus accentuée pour le CO<sub>2</sub>, CO et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour cette série.
- L'activité catalytique initiale est uniquement récupérée dans le cas du CO<sub>2</sub>. Pour le reste de gaz, les cycles d'utilisation-régénération produisent une légère augmentation du rendement au début de la série D4 qui semble s'atténuer vers la fin de celle-ci.
- Enfin, l'hydrogène montre un comportement particulier, avec une diminution très prononcée lors de la série D1 qui ne se reproduit pas pour la série D4.

### 5.3. Evolution de la composition élémentaire des bio-huiles

La composition élémentaire de chaque bio-huile catalytique a été détaillée dans le Tableau 43. A titre indicatif nous incluons la composition élémentaire déterminée pour le test de référence vide-500. Rappelons que seule la phase organique a été utilisée pour la détermination de la composition élémentaire des bio-huiles catalytiques. En revanche, dans le cas du test de référence la composition élémentaire correspond à la bio-huile complète.

**Tableau 43 : Composition élémentaire en % massique (sur base anhydre) et valeur du pouvoir calorifique supérieur calculée à partir de la relation de channiwala.**

échantillon	%C	%H	%O	%N	PCS (MJ/kg)
Vide-500	51,5 ± 0,	6,3 ± 0,01	41,9 ± 0,7	0,2 ± 0,01	21,1
<b>D1-1</b>	<b>70,9 ± 0,1</b>	<b>6,5 ± 0,01</b>	<b>22,3 ± 0,2</b>	<b>0,2 ± 0,01</b>	<b>30,1</b>
D1-(2+3)	68,8 ± 0,1	6,3 ± 0,01	24,6 ± 0,1	0,2 ± 0,01	28,9
<b>D1-4</b>	<b>67,7 ± 0,1</b>	<b>6,3 ± 0,01</b>	<b>25,8 ± 0,2</b>	<b>0,2 ± 0,01</b>	<b>28,4</b>
D4-1	72,0 ± 1,5	6,5 ± 0,1	21,3 ± 1,4	0,2 ± 0,03	30,5
D4-(2+3)	68,6 ± 0,3	6,4 ± 0,03	24,8 ± 0,3	0,2 ± 0,03	28,9
D4-4	66,1 ± 0,3	6,4 ± 0,01	27,9 ± 0,4	0,3 ± 0,1	27,7

En ligne avec les résultats de sections précédentes, ces résultats confirment que le traitement catalytique produit une augmentation notable du contenu énergétique de la bio-huile catalytique par rapport à la bio-huile de référence. Les résultats obtenus pour la série D1 révèlent une hausse de la teneur en oxygène et une baisse de la teneur en carbone, et par conséquent, une baisse du contenu énergétique de la bio huile catalytique. Malgré cette diminution, nous pouvons remarquer que le contenu énergétique de la bio-huile catalytique à la fin de la série reste encore élevé par rapport à celui de la bio-huile de référence.

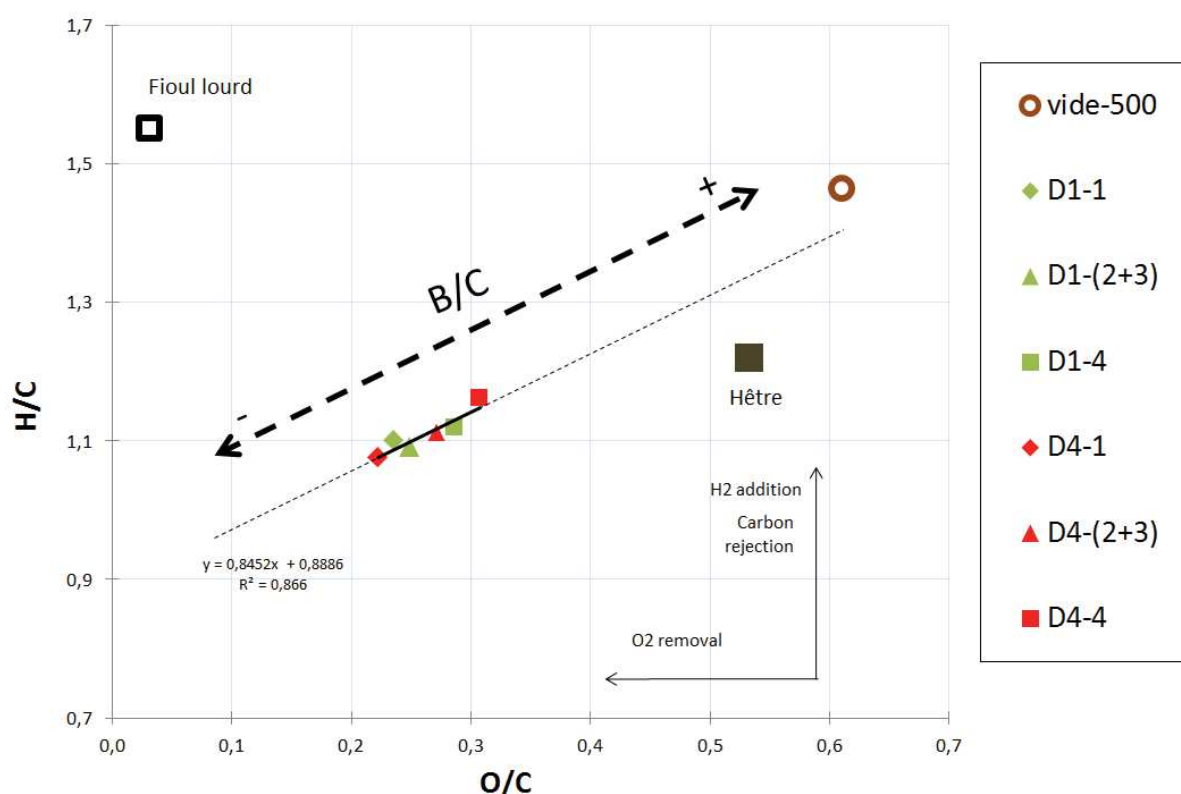


Nous avons utilisé le diagramme de Van Krevelen (Figure 84) afin de mieux illustrer les tendances au cours des séries D1 et D4. La droite a été calculée par corrélation linéaire de l'ensemble des résultats obtenus pour les tests de la série D1 et D4 et, extrapolée linéairement. A titre indicatif nous incluons les résultats obtenus pour le test vide-460, la sciure du hêtre et un fioul lourd.

Comme attendu, nous pouvons constater une augmentation simultanée des rapports (H/C) et (O/C) au cours de deux séries.

La comparaison entre les ratios (O/C) et (H/C) obtenus pour les tests D1-1 et D4-1 révèle des valeurs très proches entre ce deux test, ce qui confirme un faible impact des cycles de catalyse-régénération sur l'activité du catalyseur.

Figure 84 : Distribution sur un diagramme de Van Krevelen des bio-huiles de la série D1 (vert) et D4 (rouge). La double flèche pointillée (B/C) indique le sens de variation de ce paramètre.



## 5.4. Evolution de la composition chimique des bio-huiles

Dans cette section nous évaluons l'évolution de la composition des bio-huiles au cours de séries D1 et D4. La Figure 85 illustre les concentrations des différents groupes de molécules quantifiées par la méthode GC/MS. Notons que l'exploitation des résultats GC/MS a été effectuée à partir des valeurs de concentrations à la place des valeurs de rendements afin d'éviter l'incertitude produite par une mauvaise manipulation lors de la récupération de la bio-huile lors de la série D4 (voir paragraphe 5.2). La concentration est exprimée en ( $\mu\text{g/g}$  de bio-huile totale), c'est-à-dire la somme de la phase organique et la phase aqueuse pondérée avec le coefficient de répartition entre les phases organique et aqueuse. A titre indicatif nous incluons les résultats pour le test vide-500.

Comme a été déjà exposé, afin de simplifier l'analyse des résultats nous avons classé les différents groupes dans trois blocs, soit:

- Un **premier bloc** rassemblant les groupes des molécules dérivées des holocelluloses, soit : alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, dérivés à motif furane et anhydro sucres.
- Un **deuxième bloc** rassemblant les hydrocarbures aromatiques, phénols, méthylphénols et naphthalénols.
- Un **troisième bloc** rassemblant les espèces dérivées de la décomposition de la lignine, c'est-à-dire : catéchol, guaïacols et syringols.

Concernant le **premier bloc**, nous remarquons l'augmentation notable de la concentration de l'ensemble des groupes (sauf pour cétones cycliques) au cours des séries D1 et D4. Cette augmentation est un clair indicateur d'une diminution du taux de conversion de ces molécules comme résultats de la désactivation du catalyseur. Dit autrement, ces résultats démontrent que la zéolite HMF190 est un catalyseur d'haute activité pour la conversion des molécules dérivées des holocelluloses et, en particulier des cétones linéaires et les acides carboxyliques. L'haute activité dans la conversion des alcools et aldéhydes peut être en partie attribuée à la propension de ces molécules, p.ex. : le glycolaldéhyde, à réagir par contact avec une surface chaude, comme il a été démontré dans l'étude des réactions secondaires non-catalytiques détaillée dans l'ANNEXE 8.

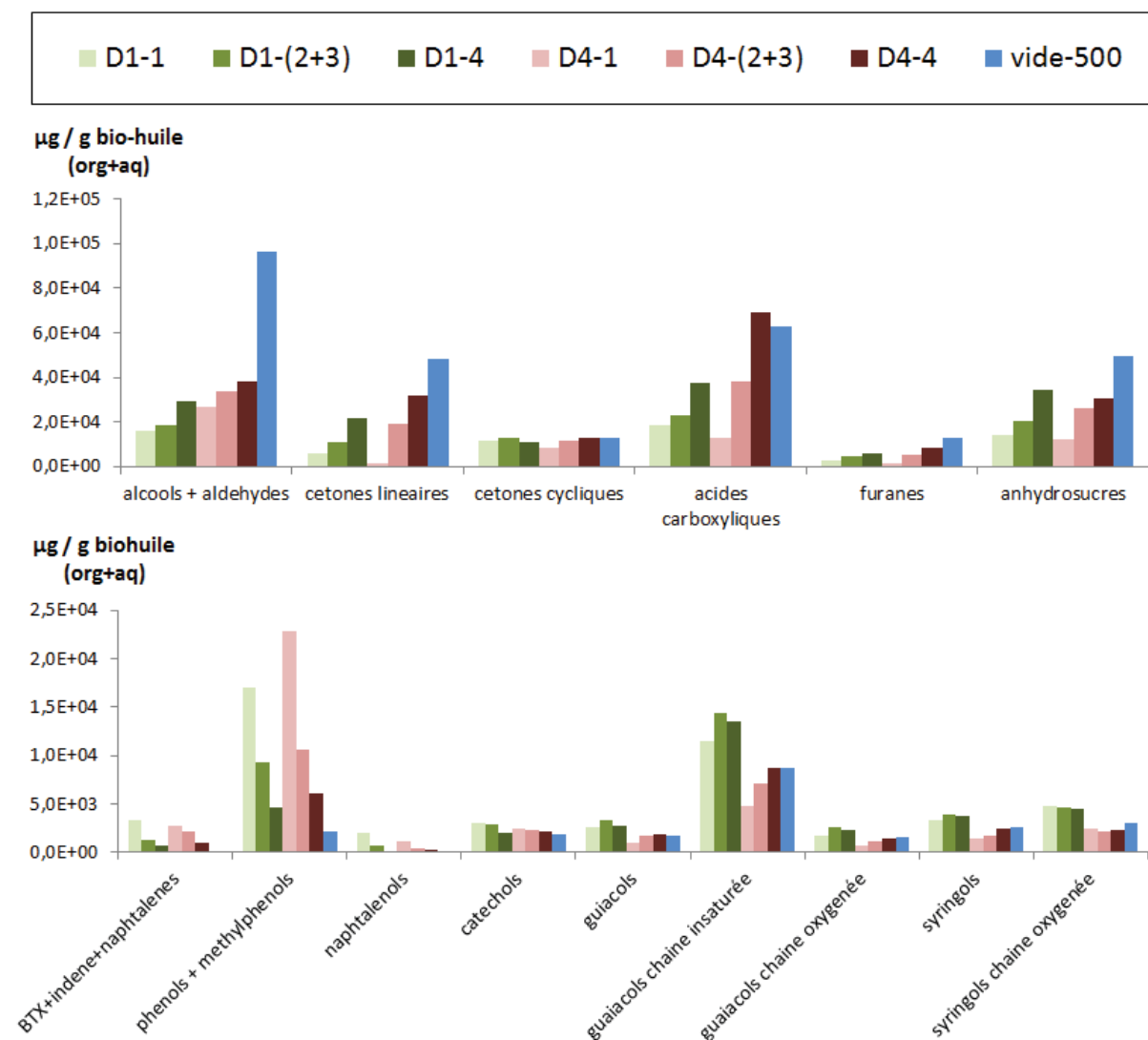
Pour les molécules du premier bloc, la régénération permet de récupérer les taux de conversion obtenus pour le test D1-1. Néanmoins, nous constatons une augmentation de la vitesse de désactivation après régénération, notamment pour les cétones linéaires et les acides carboxyliques.

Concernant le **deuxième bloc**, nous observons une diminution de la production au cours des séries D1 et D4 pour les hydrocarbures aromatiques, phénols et méthylphénols et naphthalénols. Contrairement aux les molécules du premier groupe, nous pouvons constater une perte d'activité totale du catalyseur pour le test D1-4, et donc, d'une valeur du rapport B/C= 40.

La régénération permet récupérer globalement l'activité originale du catalyseur en la production des molécules des groupes du deuxième bloc.

Enfin, les groupes du **troisième bloc** ne montrent aucune tendance nette au cours des séries D1 et D4. La manque d'activité du catalyseur pour la conversion de ces molécules peut être explique par les limitations stériques de ces molécules à l'accès à la porosité de la HMF190. En outre, nous pouvons constater des écarts entre les tests dès la série D1 et les tests de la série D4 pour certains groupes, tels que : les guaïacols a chaine insaturée, les syringols, et les syringols a chaine oxygénée. Ces écarts sont probablement produits par des corrections effectuées sur la méthode de quantification GC/MS.

Figure 85 : Concentration (exprimée en  $\mu\text{g/g}$  de bio-huile totale) des groupes quantifiés par la méthode GC/MS. Les tests de la série D1 sont affichée en vert, tandis que les tests de la série D4 en rouge.



## 6. Influence de la méthode d'intégration d'une phase active

Dans cette section nous présentons les résultats d'une étude sur l'impact de la méthode d'incorporation de la cérine dans la porosité des pellets de HMF190. Rappelons que le choix de la cérine comme phase active a été effectué sur la base des résultats obtenus dans des travaux de recherche précédents conduits au CIRAD<sup>343</sup>.

Le Tableau 44 détaille la nomenclature et les paramètres opératoires pour les trois tests catalytiques présentés dans cette étude. Notons que les résultats du test HMF190 correspondent aux résultats obtenus pour le test 100-20-500 exposé dans la section 3. La température de catalyse, la quantité de biomasse, la durée du test et la quantité de catalyseur ont été fixées à  $500 \pm 10^\circ\text{C}$ , 100g, 1h et 20g, respectivement. Ces paramètres ont été maintenus constants pour les trois tests.

Tableau 44 : Nomenclature et paramètres opératoires utilisés pour cette étude.

	HMF190	20CeO <sub>2</sub> -HMF190	20CeO <sub>2</sub> /HMF190
Méthode de préparation catalyseur	-	Mélange mécanique	imprégnation
SBET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	272	218	260
WHSV (h <sup>-1</sup> )	4,4	4,7	5

La caractérisation des catalyseurs après l'incorporation de la cérine a révélé une diminution de la surface spécifique pour les deux préparations par rapport à la valeur déterminée pour la HMF190 ; 4% dans le cas de l'imprégnation et 19% dans le cas du mélange mécanique. D'après ces résultats nous pouvons considérer que la perte de surface spécifique produite par l'imprégnation reste négligeable par rapport à celle induite par le mélange mécanique. Dans ce dernier cas, la diminution de la surface spécifique est en concordance avec le pourcentage massique de cérine utilisé pour sa préparation.

### 6.1. Rendements en produits de pyrolyse

Les rendements des principaux produits de pyrolyse sont illustrés dans le Tableau 45 et discutés dans les paragraphes suivants. Les trois bilans de matière globale bouclent au-dessus de 95%. L'incertitude expérimentale a été déterminée à partir de deux répétitions du test 100-20-460 exposé dans la section précédente.

Globalement, les rendements des produits sont préservés indépendamment de la méthode utilisée pour l'incorporation de la cérine compte tenu de l'incertitude expérimentale. Néanmoins, nous pouvons remarquer des tendances contraires dans le cas du rendement organique, qui augmente pour le test correspondant au mélange mécanique et diminue dans le cas de l'imprégnation. Dans le cas de l'imprégnation, la légère hausse du rendement en eau est en ligne avec des études précédentes<sup>343</sup>. La diminution de l'activité catalytique dans le cas du mélange mécanique est probablement due à la réduction de la surface active du catalyseur qui entraîne cette méthode de

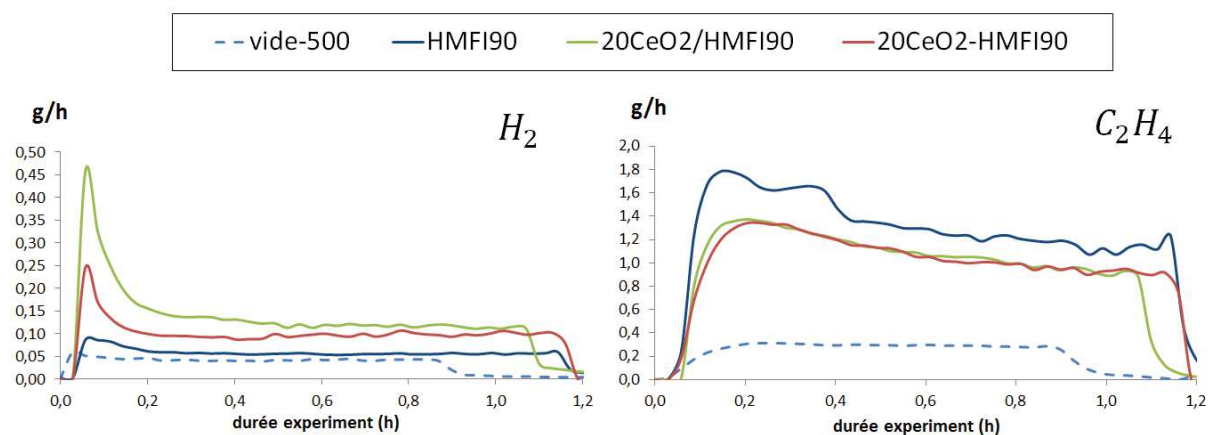
préparation. Quant au rendement en coke, aucune conclusion ne peut être extraite compte tenu de l'incertitude expérimentale.

Tableau 45 : Impact de la méthode d'incorporation de la phase active sur les rendements des produits de pyrolyse.

	HMF190	20CeO <sub>2</sub> -HMF190	20CeO <sub>2</sub> /HMF190	Ecart-type
<i>Rendement Produits %</i>				
<b>Organique</b>	19,5	22,2	17,0	± 0,6
<b>Eau</b>	23,3	22,1	24,8	± 0,2
<b>Légers</b>	13,2	11,9	12,5	± 0,1
<b>Char</b>	14,1	14,0	13,6	± 0,3
<b>Gaz</b>	27,8	27,9	28,1	± 1,3
<b>Coke</b>	1,9	2,2	1,8	± 0,2
<b>Total</b>	99,7	100	97,8	± 1,7
<i>Rendement gaz %</i>				
<b>CO<sub>2</sub></b>	14,7	13,9	14,2	± 0,5
<b>CO</b>	10,2	11,2	11,1	± 0,5
<b>CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub></b>	2,9	2,6	2,6	± 0,1
<b>H<sub>2</sub></b>	0,1	0,1	0,14	± 0,003
<b>CO/CO<sub>2</sub></b>	0,7	0,8	0,8	

Concernant les rendements des gaz, nous n'observons aucune variation significative à exception du dihydrogène dans le cas de la préparation par imprégnation. L'analyse  $\mu$ -GC de gaz produits au cours des tests a révélé des tendances identiques pour tous les gaz à l'exception du dihydrogène. Par conséquent, nous illustrons uniquement les productions massiques instantanées pour le dihydrogène et l'éthylène (Figure 86), qui sont par la suite discutées.

Figure 86: Evolution de la production de H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> au cours de test. A titre indicatif nous avons inclus les résultats correspondants au test de référence vide-500.



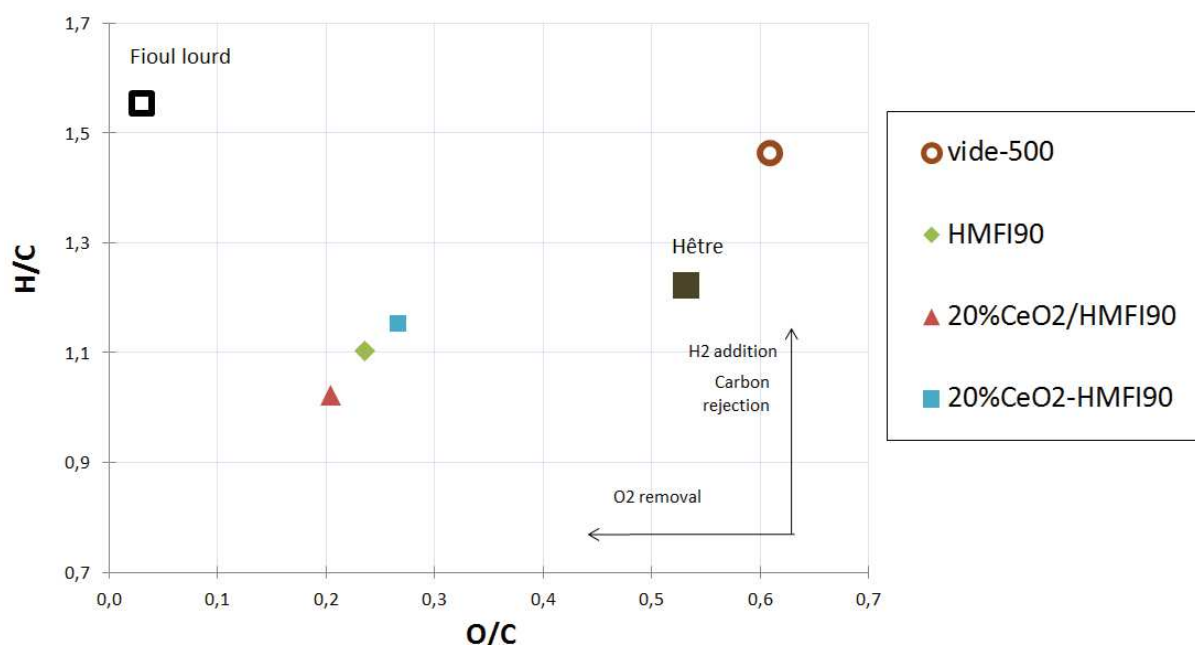
Bien que la production instantanée de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> soit légèrement supérieure pour la HMF190, nous pouvons observer des tendances identiques entre les trois tests. Ainsi, sous l'hypothèse que l'éthylène peut être utilisé comme un bon indicateur de la désactivation du catalyseur, ces résultats confirment que l'incorporation de la cérine, autant par imprégnation que par mélange mécanique, n'impacte pas la cinétique de désactivation du catalyseur.

En revanche, les résultats obtenus pour la production instantanée de dihydrogène révèlent l'effet de la présence de cérine, mais aussi, de la méthode d'incorporation de celle-ci. Ainsi nous pouvons observer un pic transitoire de la production de ce gaz au début des tests 20CeO<sub>2</sub>/HMF190 et 20CeO<sub>2</sub>-HMF190. Dans le cas du catalyseur préparé par imprégnation l'aire de ce pic est approximativement le double de celui observé dans le cas du mélange mécanique. Une explication possible de l'augmentation transitoire de la production de dihydrogène est la formation du coke à la surface des particules de cérine. Ce phénomène serait favorisé par le haut degré de dispersion de la cérine dans la porosité de la zéolite atteint dans le cas de l'imprégnation. A l'appui de cette hypothèse, l'augmentation du rendement en eau et la diminution du rendement organique pourraient indiquer que des réactions de carbonisation sont catalysées sur la surface des particules de cérine. Cependant, aucune conclusion ferme ne peut pas être tirée compte tenu de la faible variation du rendement en coke obtenue pour ce test.

## 6.2. Composition élémentaire

Afin d'évaluer l'impact de la méthode d'incorporation de la cérine sur la composition élémentaire des bio-huiles, celles-ci ont été représentées dans un diagramme de Van Krevelen (La Figure 87). A titre indicatif, nous incluons les résultats du test vide-500, de la sciure de hêtre et d'un fioul lourd.

Figure 87 : Diagramme de Van Krevelen illustrant l'impact de la méthode d'intégration de la phase active sur la composition élémentaire des bio-huiles.



Ces résultats indiquent que l'impact de la méthode d'intégration de la cérine sur la composition élémentaire des bio-huiles reste très modéré. Le catalyseur préparé par imprégnation est la formulation la plus performante en termes de désoxygénation. Néanmoins, compte tenu de la forte diminution du rendement organique obtenue pour ce catalyseur, la zéolite HMFI90 ou bien la formulation préparé par mélange mécanique semble une option plus pertinente afin de préserver au maximum le rendement organique.

### 6.3. Composition chimique de la fraction volatile des bio-huiles

Les rendements pour l'ensemble de molécules quantifiées par GC/MS sont illustrés dans l'ANNEXE 12. Afin de simplifier l'interprétation des résultats, nous utiliserons le taux de conversion par groupe de molécules calculé par rapport aux résultats obtenus pour le test « vide-500 » selon les équations 14 à 16.

$$(-X_{i,\text{HMF190}}) = \frac{R_{i,\text{vide-500}} - R_{i,\text{HMF190}}}{R_{i,\text{vide-500}}} * 100 \quad \text{Équation 14}$$

$$(-X_{i,\text{imp}}) = \frac{R_{i,\text{vide-500}} - R_{i,\text{impregnation}}}{R_{i,\text{vide-500}}} * 100 \quad \text{Équation 15}$$

$$(-X_{i,\text{m.mec}}) = \frac{R_{i,\text{vide-500}} - R_{i,\text{m.mecanique}}}{R_{i,\text{vide-500}}} * 100 \quad \text{Equation 16}$$

Le Tableau 46 détaille les taux de conversion de chaque groupe pour les trois tests. Rappelons que les valeurs négatives indiquent la conversion de ces molécules par effet du catalyseur, tandis que, les valeurs positives indiquent la production de ces molécules par effet du catalyseur. La conversion du groupe 9 a été considérée supérieure à 100% car le rendement de groupe obtenu pour le test de référence a été égal à zéro. Aucune valeur n'a été mesurée pour les groupes 13 et 15 car ces molécules ont été ajoutées à la méthode de quantification GC/MS à posteriori.

**Tableau 46 : Impact de la méthode d'incorporation de la phase active sur les groupes des molécules quantifiés par GC/MS.**

Référence	Groupes	$X_{i,\text{HMF190}}$	$X_{i,\text{imp}}$	$X_{i,\text{m.mec}}$
1	Alcools + aldéhydes	-88	-88	-75
2	Cétones linéaires	-91	-89	-96
3	Cétones cycliques	-34	-27	-16
4	Acide carboxylique	-78	-74	-75
5	Dérivés motif furane	-87	-78	-87
6	Anhydro sucres	-79	-60	-63
7	BTX + indène+ naphtalènes	3984	2768	3871
8	Phénols + methylphénols	469	513	960
9	Naphtalénols	>100	>100	>100
10	Catéchols	-16	-20	-38
11	Guaïacols	9	13	38
12	Guaïacols chaine insaturée	-4	-4	32
13	Guaïacols chaine oxygénée	/	/	/
14	Syringols	-5	-14	20
15	Syringols chaine oxygénée	/	/	/

Globalement, ces résultats indiquent un impact limité de la méthode d'incorporation de la phase active sur la conversion de molécules dérivées de la décomposition de holocelluloses (groupes 1-6). Au contrario, le mélange mécanique augmente la production de phénols et methylphénols, et dans un moindre degré, la production de guaïacols et syringols.



## 7. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence des divers paramètres sur la performance d'une zéolite HMF190 en la conversion catalytique des vapeurs de PF. Ce chapitre a été divisé en trois volets.

**Dans le premier volet**, nous avons évalué l'impact de la conversion des vapeurs de PF sur un lit de pellet de HMF190. Cette étude a été menée à deux températures de catalyse : 460°C et 500°C.

Globalement, l'utilisation de la HMF190 entraîne une augmentation du rendement en gaz et légers au détriment du rendement organique. Nos résultats confirment que des réactions de décarboxylation, décarbonylation, craquage et déshydratation, ont lieu en présence de ce catalyseur. Ces réactions produisent une désoxygénation partielle de la fraction organique résultant en une teneur en oxygène de l'ordre de 25% contre 35-40% pour la fraction organique d'une bio-huile non-catalytique et sont favorisées à haute température. Ainsi, le traitement catalytique des vapeurs de PF permet de produire une bio-huile avec un PCS ( $\approx 30$  MJ/kg) intermédiaire entre celui d'une bio-huile conventionnelle ( $\approx 20$  MJ/kg), et celui du fioul lourd ( $\approx 40$  MJ/kg). En outre, ce catalyseur a manifesté une haute activité dans la conversion des molécules dérivées de la décomposition des holocelluloses et, dans la production d'hydrocarbures aromatiques, phénols et méthylphénols.

Dans le **deuxième volet** nous nous sommes intéressés à l'influence de deux paramètres : le WHSV et le rapport (B/C) sur la conversion des vapeurs de PF sur un lit de pellets de zéolite HMF190. Dans ce dernier cas nous avons aussi évalué l'influence de ce paramètre lors des cycles successifs de catalyse-régénération.

La diminution de la valeur de WHSV entraîne une intensification des effets du catalyseur, c'est-à-dire : l'augmentation du rendement en gaz, légers et coke en détriment du rendement organique. Une corrélation linéaire a pu être établie entre le contenu énergétique de la fraction organique des bio-huiles et le rendement organique. Ainsi, une valeur du WHSV  $\approx 4$  ( $\text{h}^{-1}$ ) permet de produire une bio-huile catalytique de haut contenu énergétique (PCS  $\approx 30$  MJ/kg) tout en conservant un rendement organique de 20%, ce qui, a priori peut sembler un bon compromis sur la gamme de conditions opératoires explorées. En outre, les analyses élémentaires ont mis en évidence que pour s'approcher de la composition des combustibles fossiles, tels que fioul lourd, l'addition de dihydrogène est indispensable. Pour conclure, l'analyse GC/MS des bio-huiles a confirmé que la diminution de la valeur du WHSV produit une augmentation de la conversion de molécules dérivées de la décomposition de holocelluloses.

Le rapport massique (B/C) est un paramètre déterminant pour la désactivation du catalyseur. La désactivation du catalyseur entraîne une augmentation du rendement organique et une diminution du rendement en légers, gaz et eau. L'activité originale du catalyseur est globalement préservée après une série de trois traitements de régénération thermique dans des conditions « contrôlées ». Concernant les gaz, nous observons une diminution nette de la production de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  avec l'augmentation de la valeur du rapport B/C, atteignant des valeurs équivalents à ceux obtenus pour le test non-catalytique à B/C=40. En outre, la régénération n'a pas un impact notable sur la capacité de désoxygénation du catalyseur. Enfin, la perte d'activité du catalyseur entraîne : (a) une diminution

de la conversion de molécules dérivées de holocelluloses, (b) une diminution de la production de hydrocarbures aromatiques, phénols et méthylphénols et, (c) aucune modification sur la concentration des molécules dérivées de la décomposition de la lignine.

Dans le **troisième volet** nous avons évalué l'impact de la méthode d'incorporation de la cérine dans la porosité des pellets de HMF190. A la différence de l'imprégnation, l'incorporation de la cérine par mélange mécanique produit un abattement de 19% de la surface spécifique ce qui, par conséquent, conduit à une diminution de l'activité du catalyseur. Les rendements sont globalement préservés indépendamment de la méthode d'incorporation utilisée. Nos résultats indiquent que la cérine favorise les réactions de déshydratation. Malgré un taux de désoxygénation légèrement inférieur, le mélange mécanique permet de préserver le rendement organique au-dessus de 20% et résulte en une production plus élevée des phénols et méthylphénols, guaiacols et syringols, ce qui indique une sélectivité plus élevée en la dépolymérisation des vapeurs de PF.

Finalement, dans le but d'atteindre une meilleure compréhension des phénomènes qui conduisent à la désactivation irréversible des catalyseurs utilisés pour la conversion des vapeurs de PF, nous considérons nécessaire :

De prolonger l'étude de désactivation. En effet, nous avons effectué cette étude sur 4 cycles de catalyse-régénération. Néanmoins, afin de gagner en représentativité par rapport aux conditions des installations industrielles le nombre de cycles doit être augmenté pour mieux estimer la durée de vie du catalyseur.

De caractériser en détail les propriétés de catalyseurs neufs et pendant les cycles d'utilisation-régénération. Parmi les propriétés catalytiques les plus pertinentes à suivre, nous suggérons : la distribution de la porosité, la densité, la force et localisation des sites actifs et la caractérisation des modifications structurales, notamment du rapport Si/Al.

Enfin, il faut rappeler que tous les tests de catalyse ont été menés en présence du FHT. Il est probable que l'élimination des microparticules de charbon dans le FHT ait un impact positif sur la stabilité du catalyseur lors de sa régénération en minimisant le phénomène de désactivation irréversible par empoisonnement des sites actifs. Afin de vérifier cette hypothèse nous suggérons de reproduire l'étude de désactivation du catalyseur avec et sans FHT. Notons que cette étude a été initiée, mais sur un nombre de tests trop limité pour pouvoir conclure sur des tendances significatives.

---

V - Catalyse d'oxo-réduction sur un support  
d'alumine bimodale pour le traitement en cascade  
des vapeurs de PF

---



## 1. Introduction

Les catalyseurs typiquement utilisés pour le craquage catalytique des vapeurs de PF peuvent être classifiés en cinq grands groupes : les matières inorganiques solubles, les oxydes métalliques, les matériaux micro/meso-poreux et les matériaux micro/meso-poreux avec une phase active dispersée dans la porosité. Parmi ces matériaux, il a été démontré que la zéolite ZSM5 de structure MFI et l'alumine en phase gamma sont des catalyseurs actifs pour la désoxygénation des bio-huiles. Depuis quelques années nous constatons un intérêt croissant pour améliorer la performance de ces catalyseurs microporeux, p.ex. : la zéolite ZSM5, par le biais de la modification (hiérarchisation) de sa distribution poreuse, ce qui permet d'améliorer le transport de réactifs et produits au sein du catalyseur tout en conservant une surface spécifique élevée. En outre, l'incorporation de nanoparticules de métaux nobles, de métaux de transition ou bien de terres rares, a été aussi étudiée comme une voie d'amélioration de l'activité et de la sélectivité du catalyseur avec des résultats divers, certains prometteurs. Cependant, il est important de remarquer que le coût de certains matériaux étudiés dans la littérature semble rédhibitoire pour une utilisation à l'échelle industrielle.

En résumé, quelle que soit la modification apportée au catalyseur : acidité, porosité, phase active..., l'amélioration observée en termes d'activité et sélectivité lors du craquage catalytique des vapeurs de PF reste encore modeste pour justifier son application à échelle industrielle. Une explication possible à ce manque de progrès est que presque la totalité de ces études ne semblent pas considérer la nature complexe des vapeurs de PF et se focalisent uniquement sur l'optimisation de la formulation du catalyseur en s'y appuyant sur un nombre limité d'indicateurs, tels que l'activité dans la production de hydrocarbures aromatiques.

Sur la base de ces considérations, on peut conclure que pour obtenir une bonne performance lors du traitement catalytique des vapeurs de PF il est nécessaire donc, d'adapter la stratégie catalytique à la complexité (multicomposante et multiphasique) des vapeurs issues de la PF d'une particule de biomasse (voir chapitre I section 3). A l'appui de cette hypothèse, les résultats obtenus dans le chapitre précédent ont démontré que, malgré le potentiel de la zéolite HMFI90 en la désoxygénation des bio-huiles, ce catalyseur est principalement actif en la conversion des molécules de faible masse molaire dérivées de la décomposition des holocelluloses (voir Figure 88). En revanche, nos résultats ont mis en évidence la faible activité de la zéolite HMFI90 en la conversion de molécules dérivées de la décomposition de la lignine, probablement due aux limitations stériques de ces molécules à l'accès au système poreux de la HMFI90.

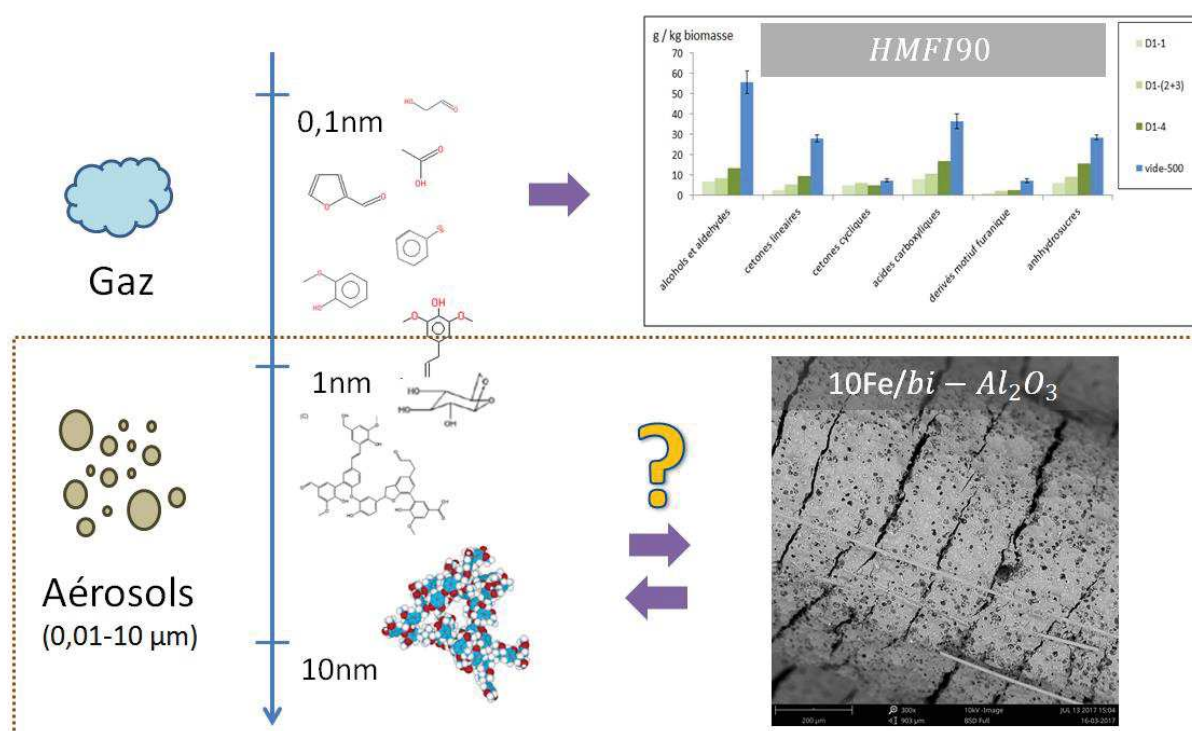
Partant de ces constats, dans ce chapitre nous avons exploré une nouvelle stratégie catalytique adaptée à la composition des vapeurs de PF. Ce chapitre est divisé en deux volets:

Un **premier volet** où nous évaluons les propriétés catalytiques des nanoparticules de fer dispersées sur un support d'alumine gamma de porosité mono- et bimodale. L'enjeu ici est notamment de catalyser la dépolymérisation de molécules à hautes masses molaires (oligomères et macromolécules) dérivées principalement de la décomposition de la lignine et transportées sous forme d'aérosol (voir Figure 88). L'alumine-gamma a été choisie par ses propriétés acides intermédiaires, sa haute porosité et la taille de pore (9nm). Partant de l'alumine-gamme, un

traitement de hiérarchisation a été appliqué afin de créer une distribution poreuse bimodale au sein du pellet tout en conservant une surface spécifique élevée. Enfin, du fer a été incorporé par imprégnation à différentes proportions dans des pellets d'alumine gamme mono- et bi-modale. Nous avons sélectionné le Fer comme phase active par sa disponibilité, son faible coût et sa sélectivité dans la dépolymérisation vis-à-vis du traitement catalytique des vapeurs de PF (voir chapitre I, section 8.2.2.1).

Un **deuxieme volet** dans lequel nous détaillons les résultats d'une étude exploratoire sur le traitement catalytique en cascade des vapeurs de PF. Ici l'enjeu a été notamment d'explorer les possibles synergies résultantes de l'utilisation de deux catalyseurs avec des propriétés catalytiques différentes. D'abord, l'utilisation d'un catalyseur, de régénération facile, pour le « pré-conditionnement » des vapeurs de PF arrivant dans le deuxième lit catalytique, sur lequel les vapeurs sont converties à l'aide d'un catalyseur très sélectif pour la production de molécules désoxygénées. Ainsi, cette stratégie vise à diminuer la vitesse de désactivation du deuxième catalyseur par conversion des oligomères et macromolécules transportés sous forme des aérosols dans le premier lit catalytique.

Figure 88 : Schéma de la stratégie catalytique utilisée.



## 2. Dispositif expérimental et Caractérisation de catalyseurs

### 2.1. Dispositif expérimental

L'ensemble de tests ont été effectués sur le dispositif à échelle laboratoire à partir de la sciure du hêtre BW (750-2000). Les paramètres opératoires du réacteur de PF n'ont pas été modifiés par rapport à ceux utilisés dans le chapitre précédent, c'est-à-dire : un débit de biomasse de 100 g/h et une température du réacteur de pyrolyse égale à 500°C. La température de catalyse, la masse de catalyseur et la durée expérimentale ont été fixées à 460°C, 20g et 1h, respectivement. Les rendements de chaque produit sont, sauf indication contraire, exprimés en % massique par rapport à la biomasse utilisée sur base humide.

### 2.2. Caractérisation de catalyseurs

Les principales propriétés de catalyseurs utilisés dans ce chapitre sont détaillées dans le Tableau 47 et discutées dans les paragraphes suivants. Les cinq catalyseurs ont été préparés par CTI, un des partenaires du projet CATAPULT.

Tableau 47 : Principaux propriétés de catalyseurs utilisés dans cette étude.

Propriété \ catalyseur	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2Fe/bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10Fe/bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SBET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	188	182	161	148	171
%Fe	-	2	-	2	10

Deux types de support d'alumine ont été utilisés pour l'imprégnation du fer :

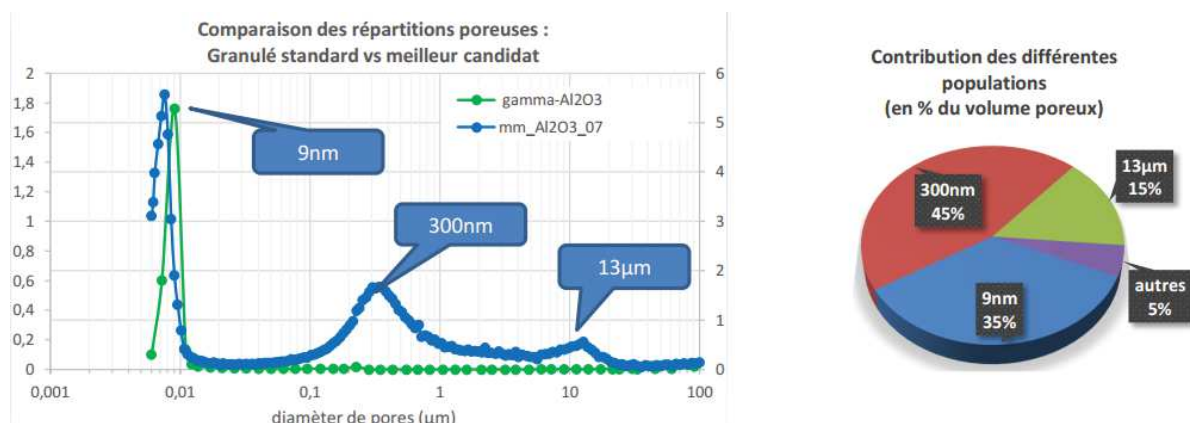
- Des pellets d'alumine en phase gamma avec une distribution poreuse monomodale, par la suite nommé : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Des pellets d'alumine en phase gamma avec une distribution poreuse bimodale, par la suite nommé : bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figure 89 illustre la distribution de la taille de pores pour les deux supports. Afin de diminuer les contraintes diffusionelles au sein du pellet pour les réactifs et produits, un traitement de hiérarchisation a été appliqué dès la synthèse dans le cas du support bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conduisant à la distribution poreuse suivante :

- 35% du volume poreux constitué par des pores présentant le diamètre original de l'alumine gamma, d'environ 9 nm.
- 45% du volume poreux générée par des cavités avec un diamètre moyen de 300nm.
- 15% de la porosité générée par des fentes avec un diamètre approximée de 1500 nm.

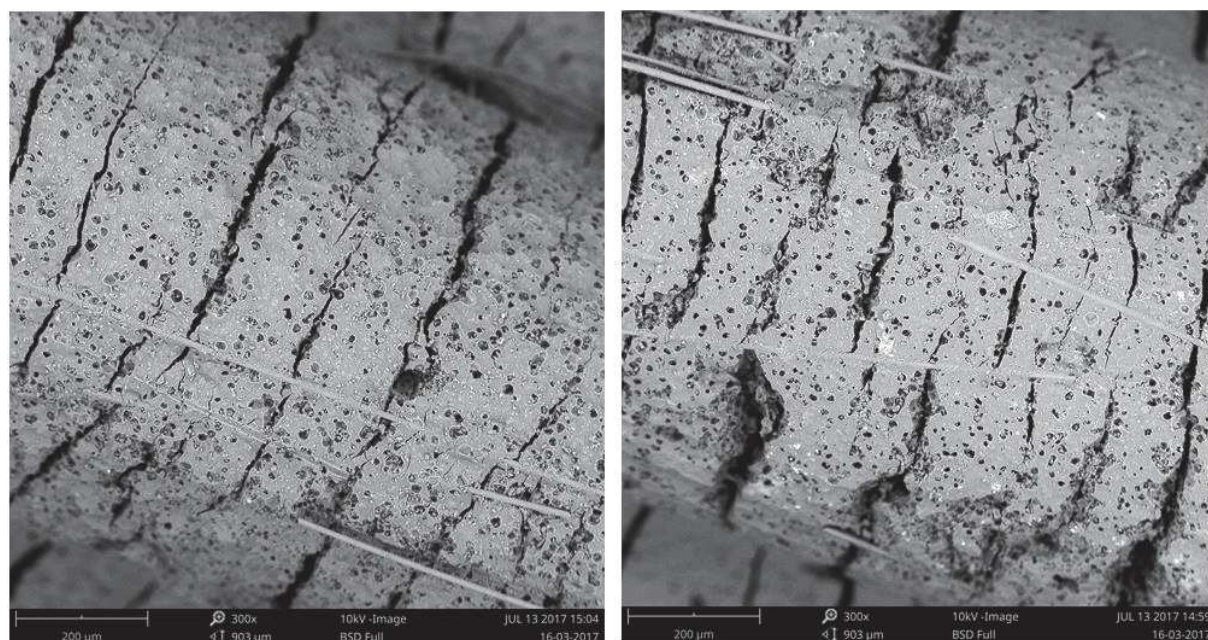


Figure 89 : Impact du traitement de hiérarchisation sur le volume poreux des pellets d'alumine utilisés dans cette étude. (Source : CTI).



Les mesures de surface spécifique (Tableau 47) indiquent une diminution d'environ 14% pour le support bimodal, ce que l'on peut attribuer à la formation de macro-pores au sein du pellet. L'analyse MEB de la surface du catalyseur révèle l'apparition de fentes, orientées majoritairement dans un sens perpendiculaire à l'axe longitudinal du pellet (Figure 90).

Figure 90: Clichés au MEB (grossissement x300) de l'impact du traitement hiérarchisation sur les pellets d'alumine gamma.



Du fer a été incorporé dans la porosité des supports d'alumine monomodale (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et bimodale (bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à partir d'une solution aqueuse de nitrate du fer suivant le protocole d'imprégnation détaillé précédemment (chapitre II, section 3). Les teneurs en métal des différentes formulations ont été vérifiées par cartographie MEB-EDX de la surface des pellets après imprégnation et calcination. La Figure 91 illustre l'impact de l'imprégnation sur l'aspect des pellets de bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figure 91 : Impact de l'impregnation du fer sur l'aspect des pellets de bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pellets de bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (gauche), 2%Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (centre) et 10%Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (droite).



Une analyse qualitative de la taille et la dispersion des particules de fer en la surface des pellets de 10%Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été effectuée à l'aide du microscope HTERM. Le choix de 10%Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  parmi les différentes formulations d'impregnation porte sous l'hypothèse que dans le cas où des phénomènes d'agglomération par frittage ont lieu pendant l'étape de calcination du catalyseur, ces ci seraient plus évidents pour le catalyseur présentant le plus haut contenu en fer.

La Figure 92 illustre les résultats de l'analyse HTERM d'un pellet de 10%Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comme attendu ces résultats révèlent une structure tridimensionnelle typique de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  constituée par un empilement de grains de forme allongée (bâtonnets). L'analyse EDX sur les différents points sélectionnés a révélé des formations cristallites métalliques avec une distribution approximative (exprimée en % massique) de 15% en Oxygène, 55-65% Aluminium et 10-30% en fer. Ceci confirme la présence de nanoparticules de fer de taille inférieure à 5nm lesquelles semblent être distribuées de façon homogène sur toute la surface du catalyseur.

#### Quelle est la phase métallique des nanoparticules du fer ?

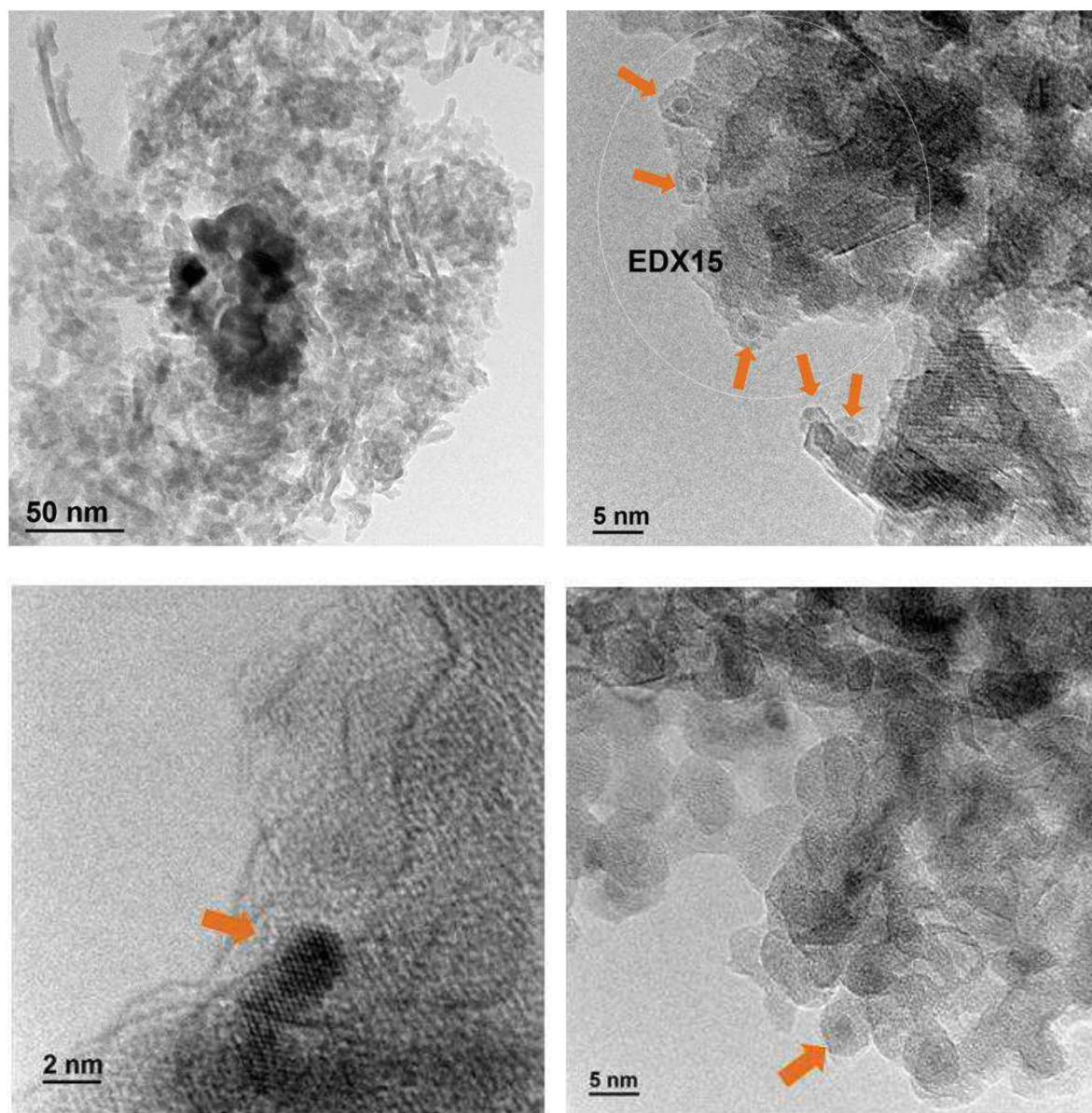
Des travaux précédents ont mis en évidence l'influence du type de support sur la dispersion et la spéciation des nanoparticules du fer<sup>373</sup>. Galuszka et al.<sup>374</sup> ont démontré que l'impregnation de pellets d'alumine-gamma avec une solution aqueuse de nitrate du fer produit, après calcination, des nanoparticules de fer de diamètre inférieur à 13 nm, principalement constituées de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Sur la base de ces résultats, nous pouvons considérer que les nanoparticules de fer dispersées dans la porosité des pellets d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilisés dans notre étude sont principalement constituées de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Néanmoins, des analyses complémentaires (DRX<sup>l</sup>, Mössbauer<sup>m</sup>) de cristallites de fer seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

<sup>l</sup> Diffraction à Rayons-X

<sup>m</sup> Spectroscopie Mössbauer



Figure 92 : Images TEM du catalyseur 10%Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant pyrolyse. Les zones sélectionnées pour l'analyse EDX sont indiquées par des flèches.



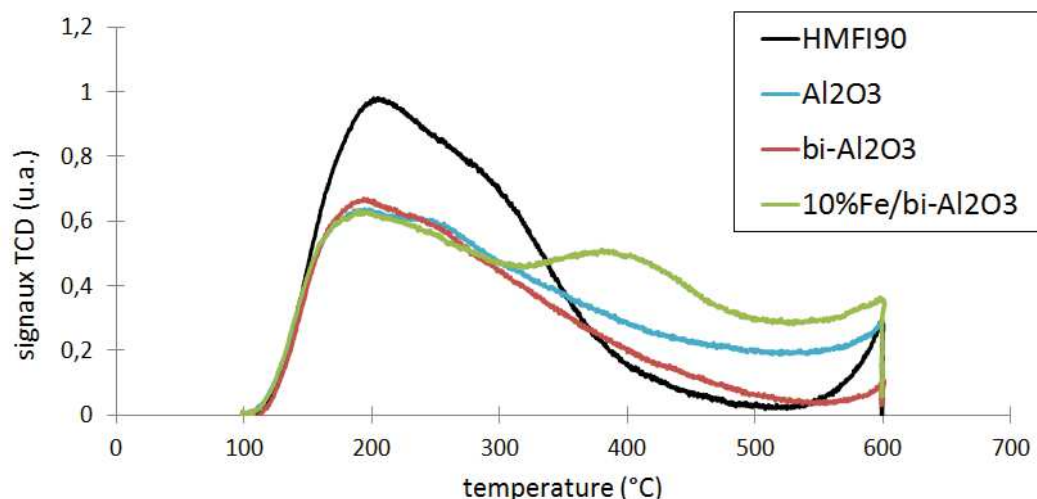
Quel est l'impact du traitement de hiérarchisation et de l'incorporation du fer sur l'acidité?

La Figure 93 illustre les résultats des analyses TPD-NH<sub>3</sub> pour les échantillons d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tout d'abord, la comparaison entre les profils TPD-NH<sub>3</sub> pour la HMF190 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indique des différences notables entre ces deux catalyseurs. En particulier, nous observons :

- Une aire du pic à faible température inférieure pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci indique une densité des sites de faible acidité inférieure dans le cas de l'alumine.
- Un taux de désorption non-négligeable dans la zone à haute température pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui confirme la présence, bien qu'en faible quantité, des sites acides de Bronsted<sup>375</sup>.

Néanmoins, de la même manière que pour la HMF190, la superposition des pics obtenus pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  empêche une analyse plus précise de la distribution de l'acidité.

Figure 93 : Impact de la hiérarchisation et de l'imprégnation du fer sur l'acidité déterminée par TPD-NH<sub>3</sub>. A titre indicatif nous avons inclus la courbe de désorption obtenue pour la HMF190.



Le Tableau 48 détaille les valeurs d'acidité globale pour les différents catalyseurs estimées moyennant une relation de proportionnalité entre les aires sous les courbes à partir de la valeur de référence de la ZSM-15.

Tableau 48 : Estimation de la valeur d'acidité totale pour certains des catalyseurs utilisés dans cette étude. A titre indicatif nous avons inclus les résultats pour la ZSM-15 et la HMF190.

	Aire sous la courbe (u.a.)	(mmol NH <sub>3</sub> /g) expérimentale	(mmol NH <sub>3</sub> /g) estimée
ZSM-15	581	1,31	
HMF190	188		0,42
$\text{Al}_2\text{O}_3$	175		0,40
bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$	141		0,32
10%Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$	209		0,47

En ligne avec d'autres études<sup>283,367</sup>, l'acidité globale pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été estimée à 0,4 mmol NH<sub>3</sub>/g. Remarquons que cette valeur est légèrement inférieure à la valeur déterminée pour la HMF190. Néanmoins, les valeurs d'acidité calculées pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 10%Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont probablement surestimées car les lignes de base n'ont pas été ajustées.

La modification de la distribution poreuse de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  entraîne une diminution de l'acidité globale du catalyseur. La comparaison des profils de désorption confirme que cette diminution est majoritairement produite par la disparition des sites acides de Brönsted.

Au contrario, l'incorporation du fer produit une augmentation de l'acidité globale du catalyseur. En effet, en ligne avec des études précédentes<sup>303,376</sup>, la formation de nanoparticules de fer à la surface de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorise l'apparition des sites acides de Brönsted. Ceci est confirmé par l'apparition d'un pic dans la zone de haute température de la courbe de désorption.

### 3. Effet de la porosité et du contenu en fer en la conversion des vapeurs de PF sur un support de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Le Tableau 49 résume la nomenclature et les conditions opératoires utilisées pour l'ensemble de tests. Remarquons que dans l'objectif d'isoler l'impact de la porosité et de la incorporation du fer, les conditions opératoires ont été maintenues constantes pour l'ensemble des tests.

**Tableau 49 : Paramètres opératoires utilisés pour l'étude de l'influence de la porosité et taux d'imprégnation du fer dans la porosité de catalyseurs.**

Paramètre \ test	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{bi-Al}_2\text{O}_3$	$2\text{Fe}/\text{bi-Al}_2\text{O}_3$	$10\text{Fe}/\text{bi-Al}_2\text{O}_3$
Quantité biomasse (g)	100				
Durée du test (h)	1				
Quantité catalyseur (g)	20				
$T_{\text{réacteur catalyse}} (^{\circ}\text{C})$	460				
WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	$\approx 5$				
B/C	$\approx 5$				

Ce plan d'expériences rend possible trois analyses différentes que nous détaillons par la suite:

1. Evaluer les différences, en termes d'activité et de sélectivité, entre l'alumine en phase gamma et la zéolite HMF190. Pour cela nous comparons les résultats obtenus dans les tests  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le test 100-20-460 par rapport aux résultats du test vide-460, ces deux derniers ayant été exposés dans le chapitre précédent.
2. Déterminer l'impact de la distribution poreuse des pellets d'alumine monomodale et bimodale par comparaison des résultats entre les tests  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{bi-Al}_2\text{O}_3$ .
3. Déterminer l'impact de l'incorporation du fer dans le cas du support monomodal ou bimodal.

#### 3.1. Rendements en produits de pyrolyse

Les rendements des principaux produits de pyrolyse sont détaillés dans le Tableau 50. Les bilans de matière bouclent au-dessus de 95% pour l'ensemble de tests. L'incertitude expérimentale a été déterminée à partir de deux répétitions du test 100-20-460. A titre indicatif nous incluons les résultats obtenus pour le test 100-20-460 (appelé HMF190) et vide-460, exposés dans le chapitre précédent.

Tout d'abord, si nous nous intéressons à l'activité catalytique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (en comparaison à la HMF190), nous constatons que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  produit une diminution moins sévère du rendement organique avec une hausse très limitée du rendement en gaz. En revanche, les rendements en eau et coke augmentent significativement en présence de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à la HMF190. Ces résultats suggèrent que les mécanismes catalytiques en présence de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  diffèrent notablement de ceux observés en présence de la HMF190. Ainsi, uniquement des réactions de déshydratation et de formation du coke sont favorisées en présence de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'inhibition stérique à la formation du coke

du réseau poreux hautement organisé de la zéolite HMF190 peut expliquer la hausse du rendement en coke observée en présence de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Tableau 50 : Impact de la porosité et de l'incorporation du fer sur les rendements des principaux produits de pyrolyse et la surface spécifique de catalyseurs avant et après catalyse.**

	Vide-460	HMF190	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\frac{2\text{Fe}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\frac{2\text{Fe}}{\text{bi-Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{10\text{Fe}}{\text{bi-Al}_2\text{O}_3}$	Ecart-type
<i>Rendement produits %</i>								
<b>Organique</b>	39,6	23,5	31,1	28,4	26,1	23,5	22,3	± 0,6
<b>Eau</b>	21,9	21,5	26,5	22,4	23,1	22,9	22,1	± 0,2
<b>Légers</b>	5,6	13,8	11,1	11,3	10,8	11,4	11,1	± 0,1
<b>Char</b>	14,4	12,6	16,9	14,2	13,7	14,3	14,0	± 0,3
<b>Gaz</b>	16,7	25	16	22	21	23	25	± 1,3
<b>Coke</b>	-	1,7	2,4	2,8	4,3	3,9	5,8	± 0,2
<b>Total</b>	98,7	98,0	100,3	100,8	99,1	98,9	100,5	± 1,7
<i>Rendement Gaz %</i>								
<b>CO<sub>2</sub></b>	10,0	12,7	10,1	11,6	10,6	11,9	14,3	± 0,5
<b>CO</b>	5,8	12,2	4,3	8,4	8,9	9,2	8,8	± 0,5
<b>CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub></b>	1,0	2,2	1,5	1,7	1,5	1,8	1,6	± 0,1
<b>H<sub>2</sub></b>	0,04	0,04	0,06	0,09	0,04	0,09	0,39	± 0,003
<b>CO/CO<sub>2</sub></b>	0,6	0,8	0,4	0,7	0,8	0,8	0,8	
<i>Surface Spécifique catalyseur (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</i>								
<b>Avant test</b>	-	272	188	182	161	148	171	
<b>Après test</b>	-	216	159	168	111	100	114	
<b>% abattement</b>	-	-20	-15	-8	-31	-32	-33	

Dans une deuxième analyse, la comparaison des résultats obtenus pour le test  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport au test bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  révèle que la modification de la distribution poreuse de l'alumine produit une diminution de 16% du rendement organique et une augmentation de 32% et 83% du rendement en gaz et coke, respectivement. En outre, la modification de la distribution poreuse entraîne une diminution notable de la production d'eau et un accroissement de plus de 100% du rendement en CO. Enfin, l'augmentation du taux d'abattement observée pour le test bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  indique que la modification de la porosité favorise la formation du coke.

L'incorporation du fer produit une augmentation des rendements en gaz et coke en détriment du rendement organique. Cette tendance est accentuée avec l'augmentation de la porosité et du taux d'imprégnation. Remarquons que la hausse du rendement en gaz peut être principalement attribuée à l'incrément de la production de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ . En revanche, ces résultats montrent que l'abattement de la surface spécifique est surtout dépendant du type de porosité du catalyseur et moins dépendante du taux d'imprégnation du fer.

## 3.2. Evolution des gaz de pyrolyse

La Figure 94 illustre l'évolution de la production instantanée des différents gaz au cours des tests catalytiques. A titre indicatif nous incluons les résultats pour le test de référence « vide-460 » et le test catalytique HMFI90.

Globalement, nous ne constatons aucune tendance en présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'intervalle de temps étudié. En revanche, nous observons une évolution notable de la production de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  en présence des catalyseurs incorporant du fer.

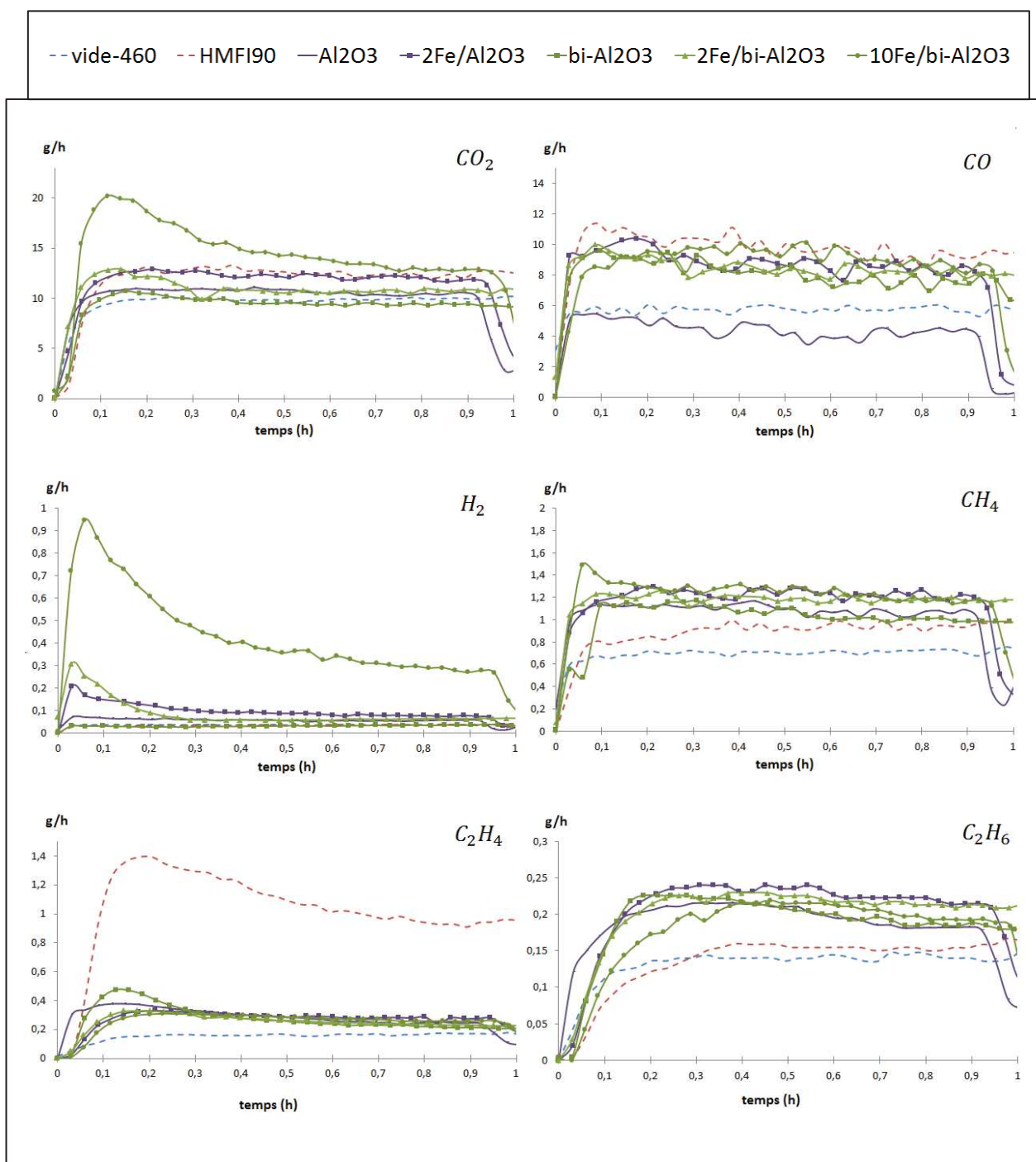
En ligne avec des études précédentes<sup>59,299</sup>, ces résultats démontrent que la présence de nanoparticules du fer catalyse des réactions de déshydrogénation. Ainsi, plus la teneur en Fer du catalyseur est élevée, plus la production de  $\text{H}_2$  est favorisée. Remarquons la tendance asymptotique avec une activité encore manifeste à la fin du test en présence de 10Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Si on compare l'évolution de  $\text{H}_2$  entre les tests 2Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 2Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nous constatons une diminution moins prononcée en présence de 2Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Concernant la production en  $\text{CO}_2$ , celle-ci est maximale en présence de 10Fe/bi-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et diminue au cours des premiers 30 min jusqu'à une valeur proche à celle obtenue avec la HMFI90.

Enfin, concernant les hydrocarbures légers  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2$  nous constatons des tendances similaires pour tous les catalyseurs à base d'alumine. En revanche, la comparaison avec la HMFI90 révèle des écarts significatifs. En effet, la différence de la HMFI90 qui semble favoriser les produits insaturés tels que le  $\text{C}_2\text{H}_4$ , les alumines mono- et bimodale favorisent la production des hydrocarbures saturés, tels que le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Cependant, l'analyse des autres hydrocarbures C3-C5 serait nécessaire afin de déterminer l'activité de l'alumine envers la production de ces molécules.



Figure 94 : Evolution de la production instantanée des gaz (exprimée en g/h) au cours de test.



### 3.3. Composition élémentaire des bio-huiles

La composition élémentaire de chaque bio-huile catalytique a été détaillée dans le Tableau 51. Rappelons que seule la phase organique a été utilisée pour la détermination de la composition élémentaire des bio-huiles catalytiques. En revanche, dans le cas du test de référence la composition élémentaire correspond à la bio-huile complète.

**Tableau 51: Composition élémentaire en % massique (sur base anhydre) et valeur du pouvoir calorifique supérieur calculée à partir de la relation de channiwala. La composition élémentaire du test  $\text{Al}_2\text{O}_3$  correspond à une seule mesure.**

échantillon	%C	%H	%O	%N	PCS (MJ/kg)
Vide-460	$56,5 \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,02$	$36,8 \pm 0,7$	$0,1 \pm 0,01$	23,6
HMF190	$65,5 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,01$	$27,5 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,01$	27,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	68,7	6,1	24,9	0,2	28,6
$2\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$53,8 \pm 1,7$	$6,2 \pm 0,04$	$39,9 \pm 1,7$	$0,2 \pm 0,01$	22,0
bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$	$70,7 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,04$	$22,7 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,03$	29,4
$2\text{Fe}/\text{bi-}\text{Al}_2\text{O}_3$	$70,4 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,01$	$22,9 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,02$	29,7
$10\text{Fe}/\text{bi-}\text{Al}_2\text{O}_3$	$56,0 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,01$	$37,6 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,04$	22,9

Sur la base de ces résultats nous pouvons affirmer que :

- A priori, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est un catalyseur performant en termes de désoxygénation et d'augmentation de la teneur en carbone de la bio-huile, en comparaison à la zéolite HMF190. Néanmoins, une deuxième analyse la bio-huile produite en présence de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  serait nécessaire afin de confirmer ces valeurs de composition élémentaire.
- La modification de la porosité de l'alumine n'impacte pas l'activité de l'alumine originale concernant la désoxygénation et l'augmentation en carbone des bio-huiles.
- L'incorporation du fer dans les pellets d'alumine semble avoir un effet nefaste sur la composition élémentaire. Ainsi, on observe des valeurs de composition élémentaire similaires à la bio-huile non catalytique pour les tests :  $2\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $10\text{Fe}/\text{bi-}\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette tendance n'est pas reproduite dans le cas du test  $2\text{Fe}/\text{bi-}\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Si nous nous intéressons à l'impact du catalyseur sur le contenu énergétique des bio-huiles et la perte du rendement organique, nous pouvons classer l'ensemble de test dans deux groupes. Un premier groupe qui englobe les tests :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $2\text{Fe}/\text{bi-}\text{Al}_2\text{O}_3$ , et des valeurs de PCS entre 25 et 30 (MJ/kg). Un deuxième groupe qui englobe les tests :  $2\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $10\text{Fe}/\text{bi-}\text{Al}_2\text{O}_3$ , et des valeurs de PCS entre 20 et 25 (MJ/kg), comparable à valeurs obtenues pour les tests non-catalytiques.

Compte tenu du fait que l'objectif du traitement catalytique fixé dans notre étude est la désoxygénation de la bio-huile et la préservation du rendement organique, nous pouvons conclure que, à priori, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est le catalyseur le plus intéressant. Néanmoins, comme a été indiqué auparavant, une deuxième analyse cette bio-huile serait nécessaire afin de déterminer l'incertitude des résultats obtenus.

### 3.4. Analyse des bio-huiles

Trois techniques complémentaires d'analyse ont été utilisées afin de déterminer l'impact du traitement catalytique sur la composition des bio-huiles:

- L'analyse par GC/MS de la phase aqueuse et de la phase organique, nous a permis d'obtenir une mesure quantitative de l'impact du catalyseur sur les molécules volatiles analysables en chromatographie en phase gazeuse (GC).
- A l'appui des résultats GC/MS, l'analyse par GCxGC de la phase organique, nous a permis de franchir les limitations de la résolution analytique la GC/MS pour atteindre une vision générale (non-quantitative) de l'impact du catalyseur sur l'ensemble de molécules volatiles analysables en GC.
- L'analyse par SEC-MALS nous a permis d'étudier l'impact des différents catalyseurs sur les molécules d'haute masse molaire contenues dans la phase organique des bio-huiles catalytiques.

#### 3.4.1. Analyse de la fraction volatile des bio-huiles : GC/MS et GCxGC

Afin de simplifier l'interprétation des résultats GC/MS, nous avons déterminé le taux de conversion de chaque groupe par rapport aux résultats du test de référence « vide-460 » selon l'équation 17.

$$(-X_{i,\text{test catalytique}}) = \frac{R_{i,\text{vide-460}} - R_{i,\text{test catalytique}}}{R_{i,\text{vide-460}}} * 100 \quad \text{Equation 17}$$

Le Tableau 52 détaille les taux de conversion de chaque groupe pour l'ensemble de tests catalytiques menés dans cette étude. En complément, nous incluons les résultats correspondants au test HMF190. Le pourcentage de variation du total quantifié a été calculé par rapport à une valeur de 192,2 (mg/g bio-huile) obtenue pour le test vide-460. Afin de simplifier la discussion nous avons identifié chaque groupe à l'aide d'une nomenclature numérique. Rappelons que les valeurs négatives indiquent une conversion de ces molécules par effet du catalyseur, tandis que, les valeurs positives indiquent une production de ces molécules par effet du catalyseur.

**Tableau 52 : Impact de la modification de la porosité du catalyseur et de l'incorporation du Fer sur les groupes des molécules analysés et quantifiés par GC/MS.**

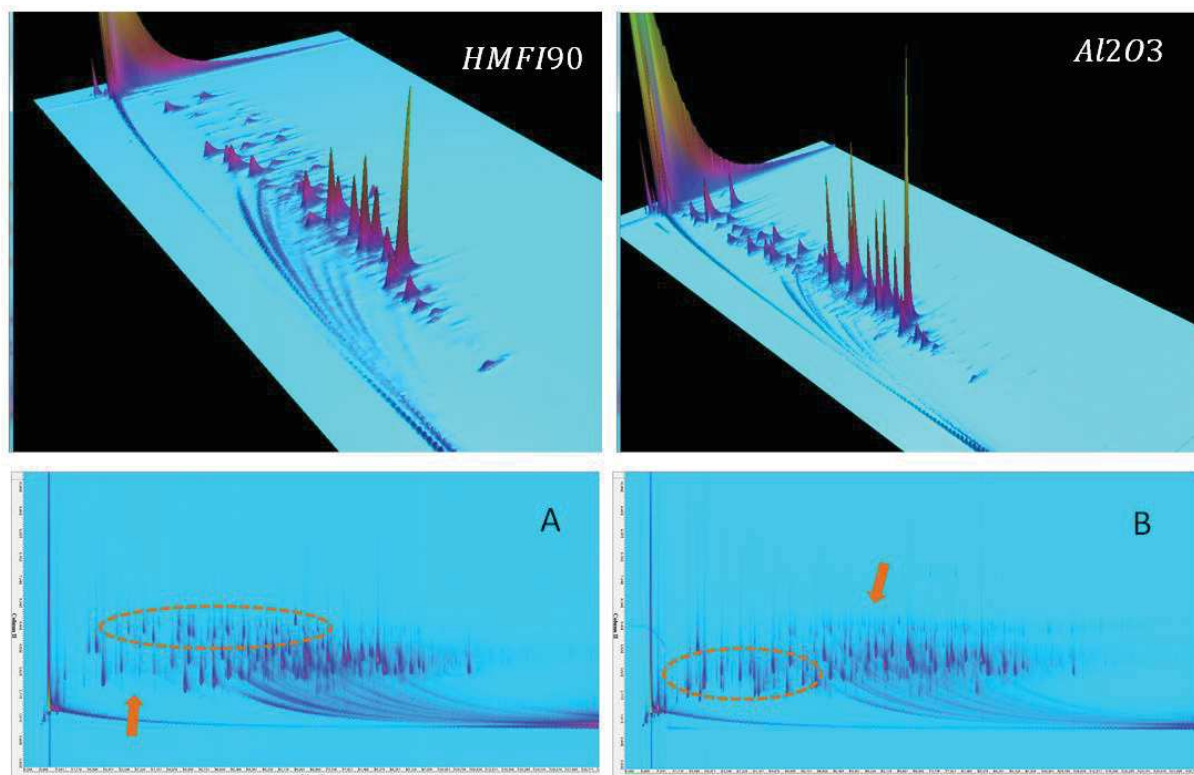
référence	Groupe de molécules	HMFI90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2Fe /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2Fe /bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10Fe /bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Alcools et aldéhydes	-67	-56	-47	-66	-69	-65
2	Cétones linéaires	-81	-34	-65	-60	-67	-59
3	Cétones cycliques	-22	-11	-15	-3	-5	-10
4	Acides carboxyliques	-67	-23	-44	-25	-27	-26
5	Dérivés motif furanique	-87	-25	-63	-26	-34	-33
6	Anhydro sucres	-71	-58	-60	-79	-79	-82
7	BTX + indène + naphtalène	5858	1044	524	597	629	695
8	Phénols + méthylphénols	554	124	147	161	291	173
9	Naphtalénols	539	209	137	290	347	323
10	Catéchol	3	-13	-47	2	1	-2
11	Guaiacols	-31	-6	-1	27	0	5
12	Guaiacols chaine insaturée	-36	-21	2	-13	-26	-26
13	Guaiacols chaine oxygénée	-50	-23	-38	-27	-39	-32
14	Syringols	-40	-37	-22	-23	-30	-40
15	Syringols chaine oxygénée	17	-20	-27	-19	-40	-31
% Variation sur la masse totale quantifiée		-58	-36	-44	-45	-48	-47

Dans un premier temps, la comparaison entre les taux de conversion obtenus en présence d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport aux taux de conversion obtenus en présence de HMFI90 nous permet d'affirmer que :

- L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une activité moins importante dans la conversion des molécules dérivées des holocelluloses (groupe 1-6).
- L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un catalyseur moins sélectif dans la production d'hydrocarbures aromatiques, phénols, méthylphénols et naphtalénols en présence de HMFI90.
- L'activité de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la conversion de molécules dérivées de la décomposition de la lignine (groupes 10-15) est proche à la HMFI90. Néanmoins il est possible de constater des écarts pour les groupes 10, 11, 13 et 15.

En complément, nous illustrons dans la Figure 95 les chromatogrammes en 3D et 2D obtenus par analyse GCxGC des bio-huiles produites en présence de HMFI90 et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les chromatogrammes en 2D incluant l'identification des molécules ont été inclus dans l'ANNEXE 13. Bien qu'aucune quantification n'ait été effectuée, la comparaison qualitative confirme la forte activité de la HMFI90 pour la conversion des molécules dérivées de la décomposition des holocelluloses (cercle sur la Figure 95-B). Egalement, ces résultats confirment la sélectivité de la zéolite HMFI90 pour la production des hydrocarbures aromatiques (cercle sur la Figure 95-A).

Figure 95: Vue 3D et 2D des chromatogrammes bidimensionnelles obtenus par GCxGC pour les tests  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et HMF190.



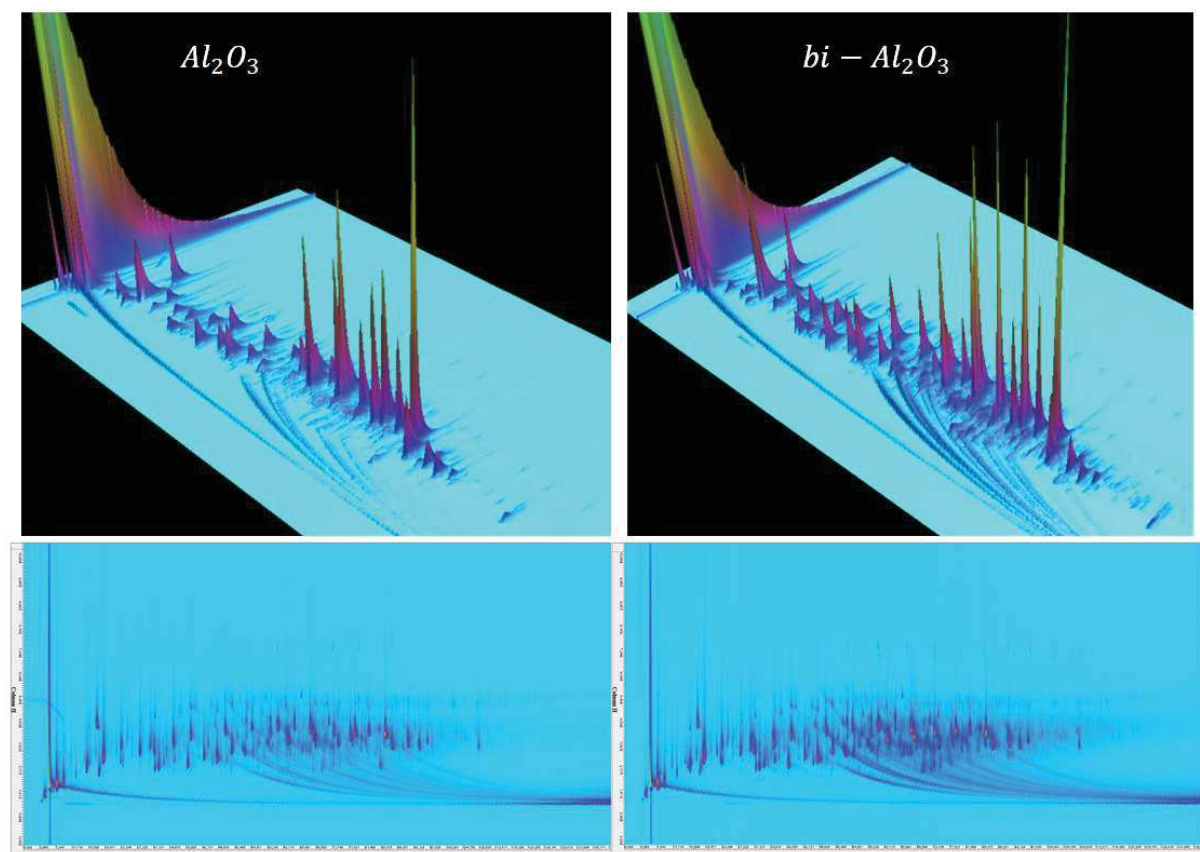
Dans un deuxième temps, la comparaison entre les taux de conversion obtenus en présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à ceux obtenus en présence de bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indique que la modification de la distribution poreuse n'a pas un impact majeur sur l'activité du catalyseur pour la conversion de la plupart de groupes de molécules quantifiées en GC/MS. Néanmoins, nous remarquons pour le test bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

- Une conversion plus élevée des cétones linéaires.
- Une diminution dans la production d'hydrocarbures aromatiques.
- Une augmentation dans la production de molécules aromatiques substituées, telles que : phénols et méthylphénols, naphthalénols, catéchols et guaïacols.

Les chromatogrammes GCxGC de la bio-huile obtenue en présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont illustrés dans la Figure 96. En complément, les chromatogrammes en 2D incluant l'identification des molécules sont inclus dans l'ANNEXE 13. Comme attendu, l'analyse GCxGC a permis d'identifier un nombre considérable de molécules non-quantifiées par la méthode GC/MS produites en présence du bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ainsi, ces résultats nous permettent d'affirmer que la modification de la distribution poreuse de l'alumine gamma entraîne :

- Une hausse dans la concentration de molécules à motif furanique, telles que : 2-furancarboxaldyde.
- Une augmentation de la concentration de phénols et méthylphénols.
- Une augmentation de la concentration des monomères type guaïacols et syringols dérivés de la décomposition de la lignine et aussi l'apparition des monomères aromatiques à fort degré de substitution.

Figure 96 : Vue 3D et 2D des chromatogrammes bidimensionnelles obtenus par GCxGC pour les tests  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Enfin, nous évaluons l'impact de l'incorporation du fer dans la porosité des pellets d'alumine monomodale et bimodale. Ainsi, la comparaison des taux de conversion GC/MS obtenus pour les tests  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $2\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  indique que l'incorporation du fer dans le support de distribution poreuse monomodale produit :

- Une hausse de la conversion de molécules de faible masse molaire (groupes 2, 4, 5) et, de certaines molécules aromatiques (groupes 10 et 13).
- Une diminution de la production des hydrocarbures aromatiques et naphthalénols (groupes 7 et 9).
- Une légère augmentation de la production de phénols, methylphénols et guaïacols à chaîne oxygénée (groupes 8 et 12).

En revanche, la comparaison des taux de conversion GC/MS obtenus pour les tests bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{Fe}/\text{bi-}\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $10\text{Fe}/\text{bi-}\text{Al}_2\text{O}_3$  indique que l'incorporation du fer dans le support de distribution poreuse bimodal entraîne :

- Aucune variation sur la conversion des molécules dérivées de la décomposition des holocelluloses (groupes 1-6).
- Une hausse de la production d'hydrocarbures aromatiques et de molécules aromatiques à faible degré de substitution (groupes 7-9).

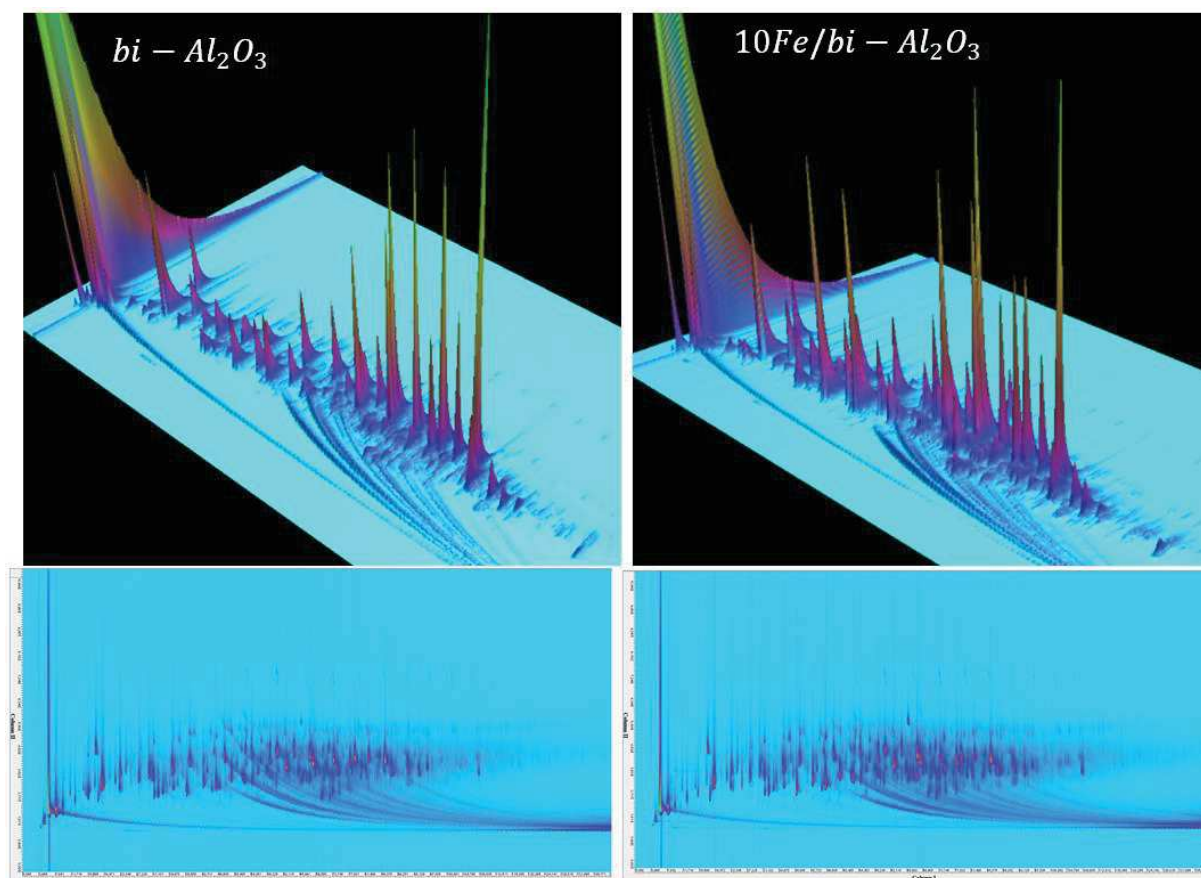


- Une légère augmentation de la conversion de des molécules aromatiques substituées (groupes 12-15)

Les chromatogrammes GCxGC des bio-huiles récupérées après les tests  $\text{bi-Al}_2\text{O}_3$  et  $10\text{Fe/bi-Al}_2\text{O}_3$  sont illustrés dans la Figure 97. En complément, les chromatogrammes 2D incluant l'indentification de pics à forte concentration sont détaillés dans l'ANNEXE 13.

La comparaison de deux chromatogrammes révèle une augmentation de la concentration des méthylphénols, et guaïacols et l'apparition de nouvelles molécules aromatiques en présence de  $10\text{Fe/bi-Al}_2\text{O}_3$ , telles que : l'indénol et le résorcinol.

**Figure 97 : Vue 2D et 3D des chromatogrammes bidimensionnelles obtenus par GCxGC pour les tests  $\text{bi-Al}_2\text{O}_3$  et  $10\text{Fe/bi-Al}_2\text{O}_3$ .**





### 3.4.2. Analyse des bio-huiles par SEC-MALS

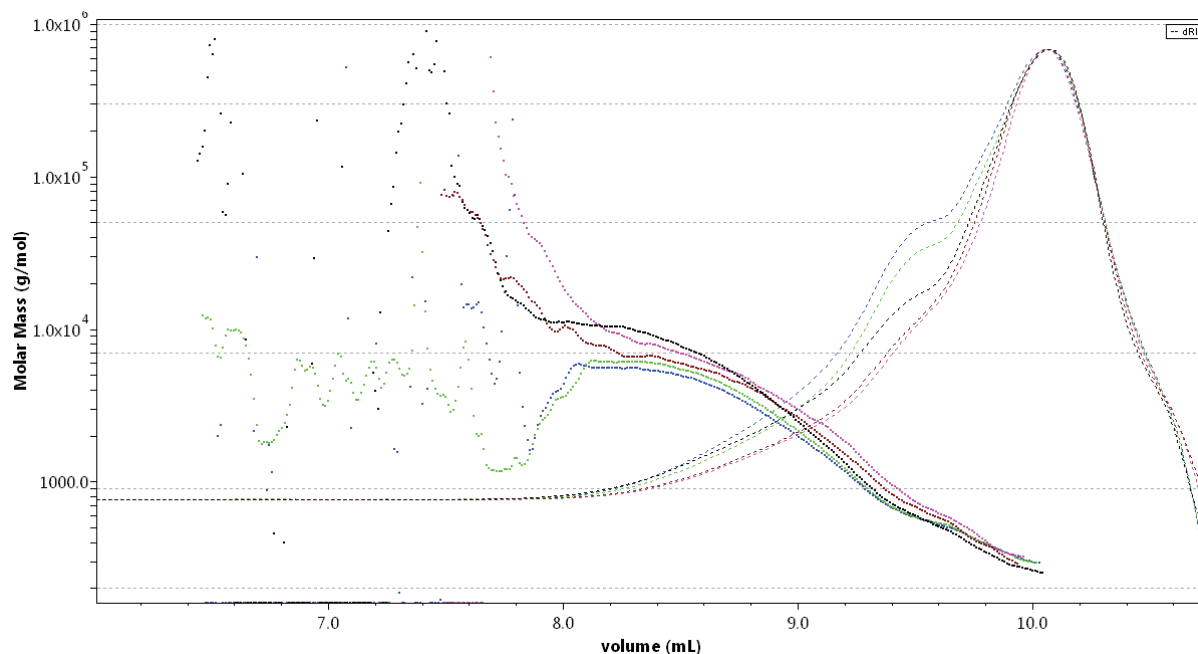
La Figure 98 illustre les chromatogrammes RI (lignes en discontinu) et les distributions de la masse molaire (lignes en pointilles) obtenus par l'analyse SEC-MALS en fonction du volume d'élution. La méthode d'intégration a été modifiée par rapport à celle utilisée dans le chapitre III afin de mieux comprendre l'impact de différents catalyseurs sur la distribution de Mw des bio-huiles (voir chapitre II, Section 4.3.4.3). Rappelons que cette nouvelle méthode est constituée par 3 intervalles qui correspondent à :

- Un premier intervalle qui englobe les polymères et macromolécules d'haute masse molaire ( $10^4$ - $10^5$  g.mol<sup>-1</sup>) et très faible concentration.
- Un deuxième intervalle qui concentre les oligomères de la lignine pyrolytique (4000-500 g.mol<sup>-1</sup>) dont concentration augmente au fur et à mesure que la masse molaire diminue.
- Un troisième intervalle qui englobe des molécules de faible masse molaire (500-200 g.mol<sup>-1</sup>) et concentration élevée.

A titre comparatif, nous avons inclus les résultats obtenus pour :

- La phase organique de la bio-huile produite en présence de HMFI90 (test détaillé précédemment).
- La bio-huile non-catalytique récupérée dans le premier étage du système de condensation étagée, par la suite appelée « F1 », produite sous des conditions opératoires identiques à celles utilisées pour le test « vide-460 » mais, incluant un système amélioré de condensation des vapeurs à la sortie du module de posttraitement (voir ANNEXE 10).

**Figure 98 : Résultats SEC-MALS. La correspondance des couleurs est définie par : bleu=Al2O3, vert=2Fe/Al2O3, rouge=bi-Al2O3, marron=2Fe/bi-Al2O3, noir=10Fe/bi-Al2O3.**



Les taux de recouvrement et les valeurs de masse molaires moyennes déterminés pour chaque intervalle d'intégration sont détaillés dans le Tableau 53 et le Tableau 54, respectivement. L'incertitude analytique a été calculée à partir de trois analyses d'un même échantillon.

**Tableau 53 : Taux de recouvrement par intervalle calculés par la méthode SEC-MALS.**

Référence	% recouvrement			
	Intervalle 1	Intervalle 2	Intervalle 3	Total (1+2+3)
<b>F1</b>	2,3 ± 0,04	21,9 ± 0,1	15,8 ± 0,1	40,0 ± 0,2
<b>HMFI90</b>	2,5 ± 0,02	15,4 ± 0,1	23,4 ± 0,1	41,3 ± 0,2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,8 ± 0,05	16,3 ± 0,2	19,3 ± 0,2	37,4 ± 0,4
<b>2Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,7 ± 0,05	15,7 ± 0,2	20,3 ± 0,2	37,6 ± 0,4
<b>bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,9 ± 0,04	10,2 ± 0,1	18,4 ± 0,1	30,5 ± 0,1
<b>2Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,9 ± 0,04	10,4 ± 0,1	18,5 ± 0,1	30,8 ± 0,2
<b>10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,9 ± 0,05	14,3 ± 0,1	23,0 ± 0,1	39,2 ± 0,2

Avant tout, constatons que cette méthode permet d'atteindre un pourcentage de recouvrement total, calculé comme la somme des trois intervalles, dans une gamme entre 30-40% de la masse d'échantillon introduite. Ces résultats confirment que la nouvelle méthode d'intégration permet d'atteindre un taux de recouvrement supérieur, voire double, au recouvrement obtenu par la méthode d'intégration utilisée précédemment (chapitre II, section 4.3.4.2.1).

**Tableau 54 : Masse molaire moyenne (en KDa ou 10<sup>3</sup> g.mol<sup>-1</sup>) de chaque intervalle calculée par la méthode SEC-MALS.**

Référence	Mw (10 <sup>3</sup> g.mol <sup>-1</sup> )			
	intervalle 1	intervalle 2	intervalle 3	Total (1+2+3)
<b>F1</b>	4,7 ± 0,3	0,80 ± 0,03	0,32 ± 0,01	0,84 ± 0,04
<b>HMFI90</b>	3,1 ± 0,4	0,43 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,42 ± 0,02
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,8 ± 0,4	1,26 ± 0,03	0,38 ± 0,01	0,98 ± 0,05
<b>2Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,3 ± 0,4	1,33 ± 0,05	0,39 ± 0,01	1,00 ± 0,05
<b>bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,8 ± 0,5	1,81 ± 0,01	0,46 ± 0,02	1,31 ± 0,08
<b>2Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,0 ± 0,4	1,70 ± 0,05	0,45 ± 0,01	1,22 ± 0,06
<b>10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8,4 ± 0,5	1,80 ± 0,03	0,34 ± 0,01	1,25 ± 0,06

La comparaison des valeurs de recouvrement total obtenues en présence d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et HMFI90 par rapport à valeurs obtenues dans le cas du test de référence non-catalytique « F1 » ne révèle aucune variation notable. L'analyse des résultats par intervalle indique une tendance similaire pour les tests Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et HMFI90, c'est-à-dire : une diminution de recouvrement de l'intervalle 2 et une augmentation pour l'intervalle 3. En revanche, nous constatons une diminution significative de la masse molaire moyenne pour les bio-huiles produites en présence de HMFI90. Cette diminution contraste avec une légère augmentation observée en présence d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Si nous nous intéressons à l'impact de la distribution poreuse, on constate une baisse de 20% du recouvrement totale, ayant de 37% en présence de l'alumine monomodale Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 30% dans le cas de l'alumine bimodale bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette variation peut être principalement attribuée à la diminution du taux de recouvrement de l'intervalle 2. Concernant la masse molaire moyenne totale, nous observons une hausse de 33% en présence de bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces résultats nous permettent à priori de conclure que la modification de la distribution poreuse entraîne une augmentation de la masse molaire. Néanmoins, la diminution du taux de recouvrement en présence de bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait indiquer que l'augmentation de la masse molaire est en fait provoquée par la disparition d'une fraction des molécules contenues dans l'intervalle 2, probablement converties en coke.

L'imprégnation du fer sur le support de porosité monomodale,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ne produit pas une variation significative du recouvrement ou des valeurs de masse molaire moyenne. Au contraire, l'imprégnation du fer sur le support bimodale produit une hausse de 39% du taux de recouvrement totale, comme nous pouvons constater pour le test 10Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Enfin, nous observons une hausse de 24% de la masse molaire moyenne pour l'intervalle 1 et une baisse de 27% pour l'intervalle 3 en présence de 10Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en comparaison aux résultats obtenus pour le test bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 3.5. Caractérisation du coke

### 3.5.1. Analyse thermogravimétrique (TG)

Des pellets de catalyseurs usés dans cette étude ont été caractérisés par TG. Tous les échantillons ont été prélevés du fond du premier panier du réacteur catalytique. L'incertitude analytique a été vérifiée préalablement à partir de trois échantillons récupérés d'un même panier. Etant donné que les courbes sont coïncidentes, nous avons considéré l'incertitude de la méthodologie analytique comme acceptable. Pour cette analyse nous avons utilisé le programme DEGAZ+COMB (chapitre II, section 4.1.1). Rappelons que ce programme comporte trois étapes successives :

- Une première étape de dégagement des molécules adsorbées sous azote ( $T_{\text{max}}=550^\circ\text{C}$ ).
- Un période de refroidissement sous azote ( $T_{\text{froid}}=120^\circ\text{C}$ ).
- Une étape de combustion du coke sous air ( $T_{\text{max}}=750^\circ\text{C}$ ).

Le Tableau 55 détaille les pertes de masse déterminées à partir des résultats de l'analyse TG. Le pourcentage en humidité, calculé comme la perte de masse dans l'intervalle de température 20-110°C, n'a pas été supérieur au 1% de la masse de catalyseur initiale, pour l'ensemble d'échantillons.

**Tableau 55 : Pourcentage de perte de masse obtenu par analyse TG des pellets des catalyseurs. Toutes les valeurs sont exprimées en % par rapport à la masse de catalyseur initiale.**

	% perte de masse sous azote	% perte de masse combustion
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,0	21,3
2Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	4,3	23,7
bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,6	21,9
2Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$	4,6	20,8
10Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$	6,0	27,7

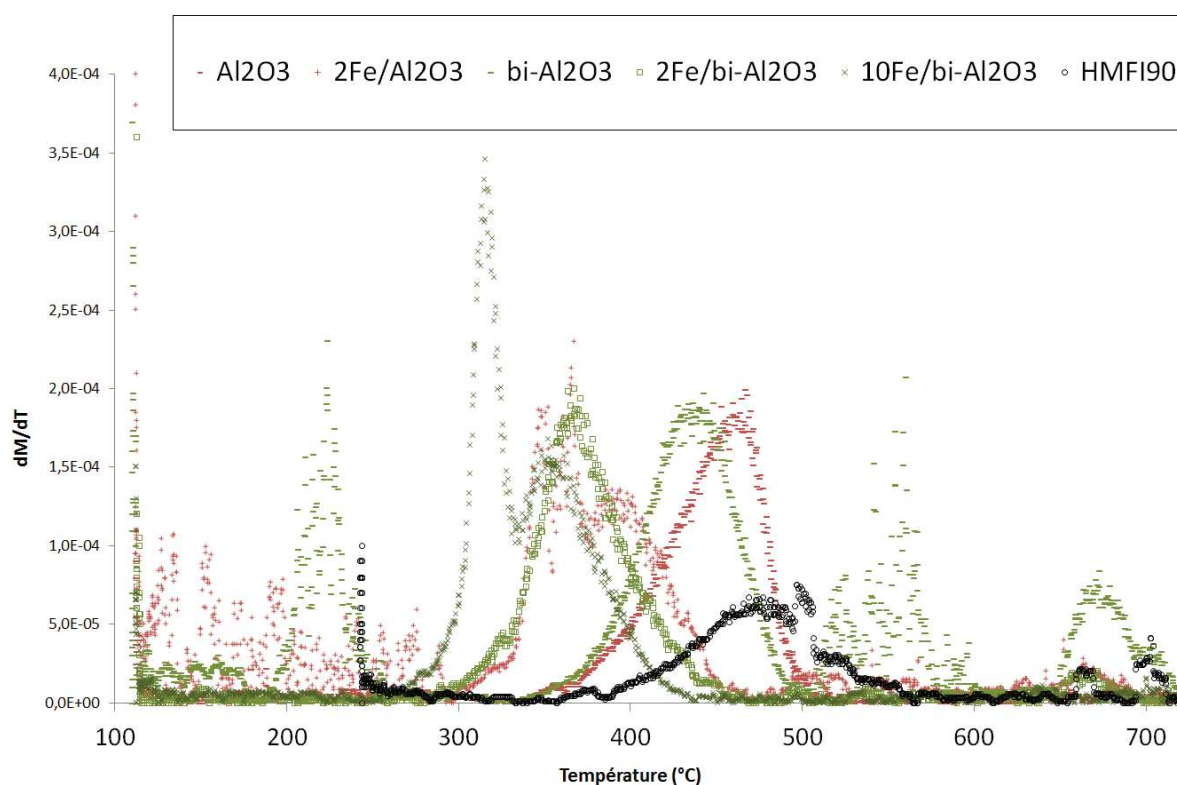
Globalement, la perte de masse sous azote obtenue pour l'ensemble d'échantillons ne dépasse pas de 5% de la masse de catalyseur initiale. Ceci indique que la proportion des espèces « piégées » ou adsorbées par physisorption (forces faibles) dans la porosité des différents catalyseurs est négligeable en comparaison à la masse du coke.

Concernant la perte de masse par combustion, celle-ci s'élève à environ 20% de la masse des catalyseurs usés. Seuls les pellets de 10Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont montré un pourcentage plus élevé. Ce résultat peut, à priori, s'avérer contradictoire par rapport aux écarts observés entre les rendements en coke pour les différents catalyseurs. Néanmoins, il est important de remarquer que cette analyse a été

effectuée sur un échantillon (3-6 pellets) récupéré du fond du premier panier et qui ainsi n'est pas représentatif des valeurs du rendement en coke déterminées à partir du gain de masse total mesuré pour les deux paniers du lit catalytique. Ainsi, ces résultats suggèrent l'existence d'un « front de cokage » dans le lit fixe de catalyseur.

La Figure 99 illustre les profils (-dTG) enregistrés pendant l'étape de combustion pour les différents catalyseurs. A titre indicatif nous incluons les résultats obtenus pour la HMF190. Pour cette dernière, la température atteinte lors de l'étape de refroidissement a été de 250°C.

Figure 99 : Impact de la porosité et de l'intégration du fer sur les courbes (dM/dT) obtenues lors de l'étape de combustion.



Tout d'abord, la comparaison des profils de combustion du coke entre les pellets d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les pellets de HMF190 révèle une température de début et fin de combustion plus faible pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La température de fin de combustion ou « burn-out » enregistrée pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été d'environ 500°C, ce que contraste avec la valeur de 560°C pour la HMF190.

La modification de la porosité n'a pas un impact notable sur la cinétique de combustion du coke. Nous constatons uniquement une légère diminution en la température du pic qui passe de 460°C pour le support monomodal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 430°C pour le support bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aucune variation n'est produite sur la température du début ou de fin de combustion.

En revanche, l'incorporation du fer produit, indépendamment du support, une variation significative de la cinétique de combustion, que l'on peut résumer en :

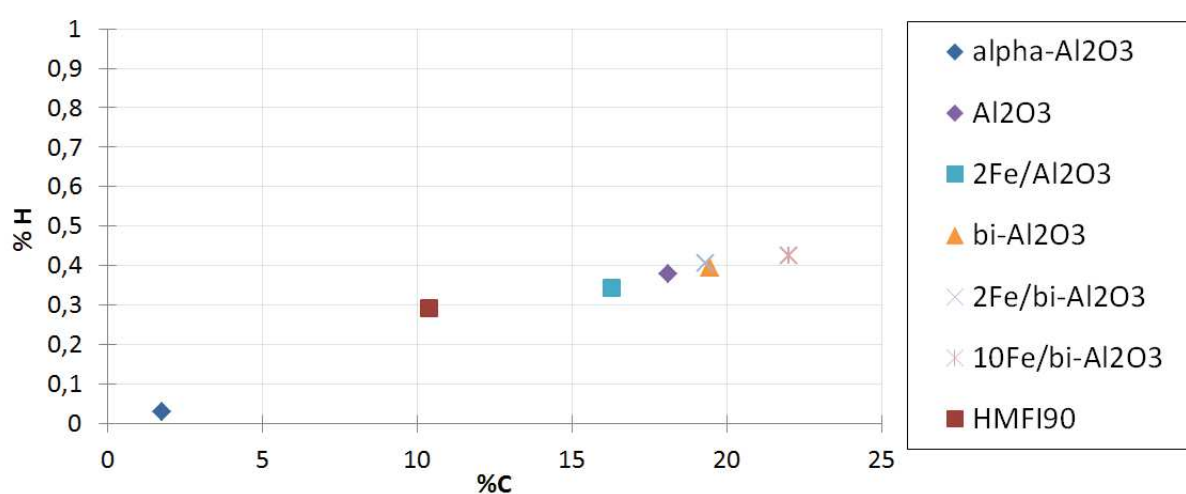
- L'apparition de deux pics pour les pellets de 2Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 10Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- Une diminution notable de la température du début et de la fin de la combustion. Cette diminution est accentuée avec le contenu en fer du catalyseur.

### 3.5.2. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire du coke formé dans la porosité des catalyseurs sont détaillés dans Figure 100. A titre indicatif, nous incluons les résultats pour le test i-460 et HMFI90, exposés dans l'ANNEXE 8 et le chapitre IV, respectivement. L'incertitude associée à la démarche analytique utilisée pour l'analyse élémentaire du coke a été déterminée au préalable (ANNEXE 9). Les faibles écart-types obtenus ( $\%C \pm 0,4$  et  $\%H \pm 0,01$ ) confirment la bonne répétabilité de la méthode analytique.

Figure 100 : Résultats de l'analyse élémentaire (exprime en % massique sur base anhydre) des pellets de catalyseurs récupérés du premier panier après test.



Tout d'abord, nous pouvons constater une valeur du rapport H/C dans une gamme entre 0,02 à 0,03 indépendamment du catalyseur utilisé. Ce résultat est en ligne avec la valeur du rapport H/C des molécules poly-aromatiques typiquement identifiées lors de la caractérisation du coke formé dans la porosité de la ZSM5<sup>377</sup>.

En outre, ces résultats mettent en évidence des écarts significatifs de la composition élémentaire entre les différents types de catalyseurs. Ainsi il est possible de différencier trois groupes qui correspondent aux trois types de catalyseurs : alumine-alpha, zéolite MFI et alumine-gamma.

Finalement, ces résultats indiquent que la modification de la distribution poreuse ou l'incorporation du fer ne modifient pas la valeur du rapport H/C.

## 4. Traitement catalytique en cascade des vapeurs de pyrolyse

Dans cette section nous présentons les résultats d'une étude exploratoire sur les possibles synergies du traitement catalytique en cascade des vapeurs de PF. Cette étude a été effectuée sur le banc d'essais à échelle laboratoire. La température de catalyse, la quantité de biomasse et la durée du test ont été fixées à 460°C, 100g et 1h, respectivement, ce qui a résulté en une valeur du WHSV égale à 4,6 (h<sup>-1</sup>) et, une valeur du rapport B/C égale à 4,7. Un total de 20g de catalyseur ont été utilisés (voir Figure 101), dont :

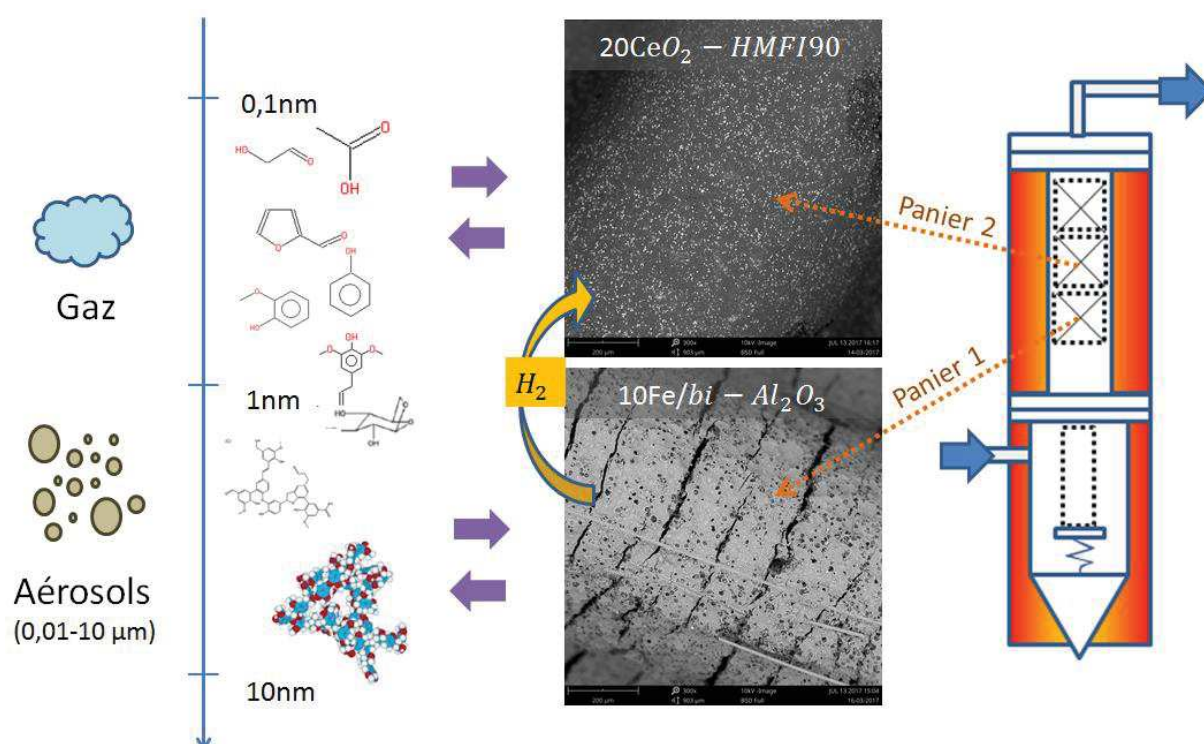
- 10g de 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été placés dans le premier panier à l'entrée du réacteur catalytique.
- 10g de 20CeO<sub>2</sub>-HMF190 ont été placés dans le deuxième panier.

Dans cette étude l'objectif scientifique a été notamment de vérifier si l'utilisation d'un catalyseur de facile régénération, le 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pour le « pré-conditionnement » de la composition des vapeurs de PF arrivant au deuxième lit catalytique peut permettre de :

- Modifier l'activité et sélectivité du deuxième catalyseur et ainsi, la composition chimique des bio-huiles.
- Diminuer la vitesse de désactivation du deuxième catalyseur par conversion dans le premier lit catalytique des oligomères et macromolécules transportés sous forme des aérosols.

En outre, bien que la quantité de dihydrogène produite dans le premier lit de 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit inférieure aux concentrations de dihydrogène typiquement utilisées pour des traitements de HDO en phase gaz, la production *in-situ* de H<sub>2</sub> pourrait améliorer le taux de désoxygénation et de dépolymérisation déjà mis en évidence pour le 20CeO<sub>2</sub>-HMF190.

Figure 101 : Stratégie pour le traitement en cascade des vapeurs de PF.





## 4.1. Résultats

Par la suite nous utiliserons le terme « cascade-1 » pour désigner le test catalytique en cascade mené dans cette étude. Pour ce test le bouclage du bilan de matière est supérieur au 95%.

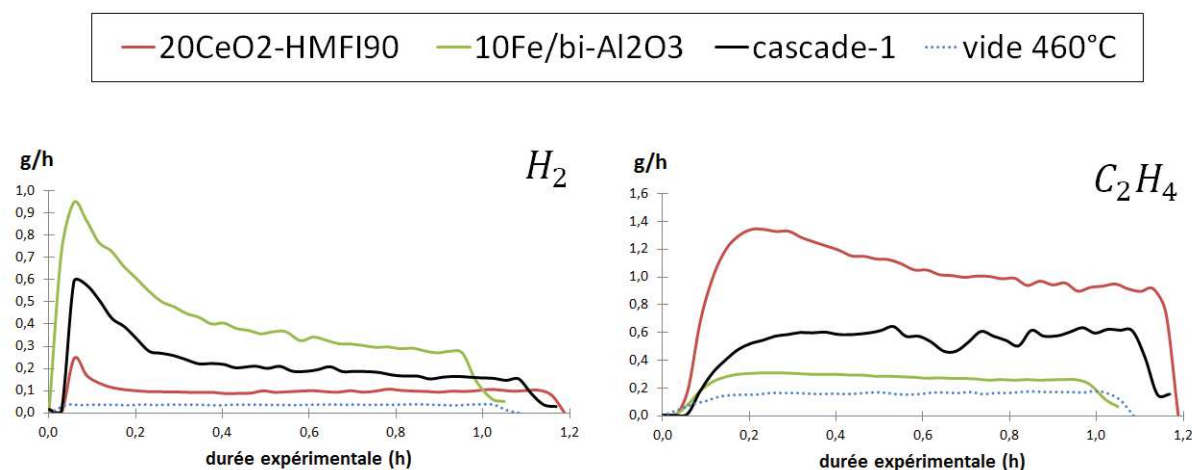
Avant tout, il est nécessaire de préciser qu'en raison de l'écart de la température de catalyse d'environ 40°C entre le test cascade-1 et le test 20CeO<sub>2</sub>-HMFI90, nous ne pouvons pas comparer les résultats, et nous nous limiterons à une discussion sur les principaux indicateurs.

Concernant les rendements des principaux produits de pyrolyse, les valeurs sont proches de celles obtenues pour le test 20CeO<sub>2</sub>-HMFI90 (chapitre IV, section 6) et le test 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (chapitre V, section 3). Le rendement en coke total du test en cascade est de 2,5% dont, 1,9% correspond au premier panier contenant le catalyseur à base de fer. En revanche, le rendement en coke du deuxième panier contenant la zéolite a été uniquement de 0,6%.

Le rendement total en gaz du test cascade-1 est 22,5%, ce que constitue une valeur intermédiaire entre le rendement des tests 20CeO<sub>2</sub>-HMFI90 et 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (égal à 28% et 25%, respectivement) et, le rendement obtenu pour le test de référence « vide-460 », égal à 16,7%. Les rendements obtenus pour chaque gaz affichent la même tendance avec des valeurs intermédiaires entre les deux tests, ce qui est une tendance logique compte tenu que nous utilisons la moitié de la masse de chaque catalyseur.

La Figure 102 illustre la production instantanée de H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> au cours du test cascade-1. Nous incluons à titre indicatif les résultats obtenus pour le test de référence « vide-460 », le test 20CeO<sub>2</sub>-HMFI90 et le test 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, exposés dans les chapitres précédents.

Figure 102 : Evolution de la production instantanée des H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (exprimée en g/h) au cours du test « cascade-1 ».



Concernant la production du dihydrogène, la tendance est identique à celle obtenue en présence de 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En revanche, la production d'éthylène montre une tendance légèrement différente à celle observée en présence de 20CeO<sub>2</sub>-HMFI90, avec une production constante tout au long du test.



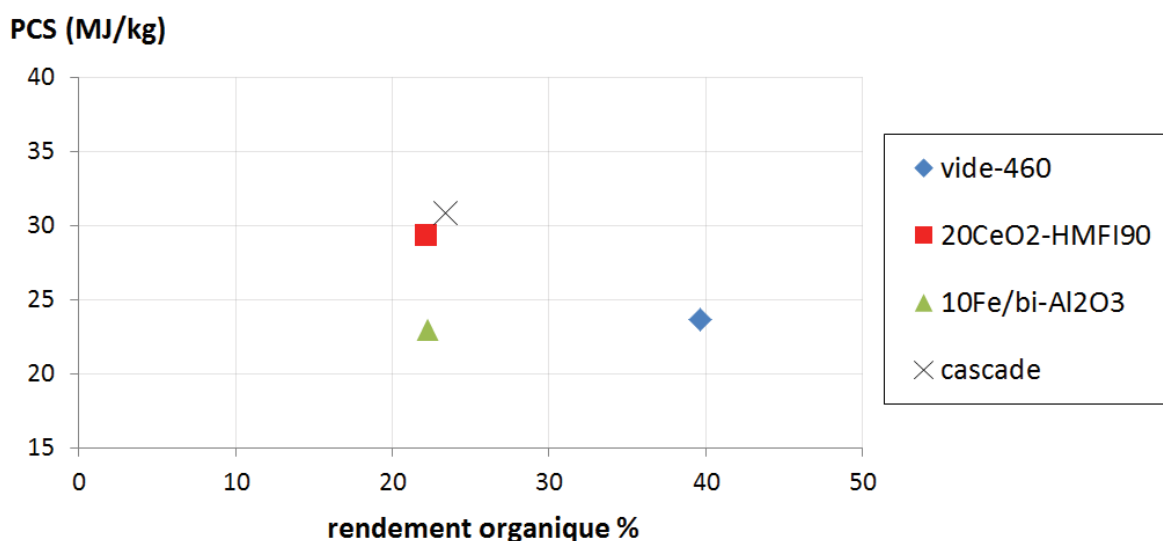
L'impact du traitement catalytique sur la composition élémentaire des bio-huiles a été illustré dans le Tableau 56. Les résultats obtenus pour le test cascade-1 indiquent que le mélange de catalyseurs augmente le taux de désoxygénation et la teneur en carbone des bio-huiles.

Tableau 56: Composition élémentaire en % massique (sur base anhydre).

échantillon	%C	%H	%O	%N
Vide-460	56,5 ± 0,6	6,6 ± 0,02	36,8 ± 0,7	0,1 ± 0,01
20CeO <sub>2</sub> -HMF190	68,7 ± 0,1	6,6 ± 0,01	24,4 ± 0,1	0,2 ± 0,01
10Fe/bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,0 ± 0,3	6,2 ± 0,01	37,6 ± 0,4	0,3 ± 0,04
Cascade-1	73,7 ± 1,8	6,0 ± 0,1	20,0 ± 1,7	0,2 ± 0,01

La Figure 103 présente les pouvoirs calorifiques supérieurs (PCS) de trois bio-huiles catalytiques ainsi que de la bio-huile de référence, en fonction du rendement organique. Comme attendu d'après les valeurs de la composition élémentaire, on observe une légère augmentation du pouvoir calorifique de la bio-huile récupérée du test cascade-1, supérieure à 30 MJ/kg. Cette augmentation se produit sans diminution notable du rendement organique.

Figure 103 : Pouvoir calorifique supérieur (PCS) de la fraction organique des bio-huiles représenté en fonction du rendement organique.



Le Tableau 57 détaille les taux de conversion par rapport aux tests de référence pour les différents groupes des molécules quantifiés par GC/MS. Notons que dans le cas des tests cascade-1 et 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le taux de conversion a été calculé par rapport aux résultats du test de référence « vide-460 », tandis que dans le cas du test 20CeO<sub>2</sub>-HMF190, le taux de conversion a été déterminé à partir des résultats du test de référence « vide-500 ». Le taux de conversion du groupe 9 a été considérée supérieur à 100% car le rendement de ce groupe obtenu pour le test de référence a été égal à zéro.

Malgré les incertitudes liées à l'écart entre la température de catalyse, ces résultats nous permettent d'affirmer que :

- Le traitement en cascade a un impact limité sur la conversion des molécules dérivées de la décomposition de holocelluloses (groupes 1-6).

- Le traitement en cascade permet d'augmenter la production naphtalénols et catéchols.
- Aucune conclusion ne peut être tirée en quant à l'impact du traitement en cascade sur les groupes de molécules dérivées de la décomposition de la lignine.

**Tableau 57 : Taux de conversion de groupes de molécules quantifiés par GC/MS pour le test « cascade-1 », le test 20CeO<sub>2</sub>-HMF190 et le test 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

référence	Groupe de molécules	20CeO <sub>2</sub> - HMF190	10Fe /bi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cascade-1
1	Alcools et aldéhydes	-75	-65	-73
2	Cétones linéaires	-96	-59	-80
3	Cétones cycliques	-16	-10	-6
4	Acides carboxyliques	-75	-26	-57
5	Dérivés motif furanique	-87	-33	-57
6	Anhydro sucres	-63	-82	-73
7	BTX + indène + naphtalène	3871	695	2744
8	Phénols + méthylphénols	960	173	564
9	Naphtalénols	>100	323	830
10	Catéchol	-38	-2	98
11	Guaïacols	38	5	8
12	Guaïacols chaine insaturée	32	-26	-31
13	Guaïacols chaine oxygénée	/	-32	-3
14	Syringols	20	-40	-23
15	Syringols chaine oxygénée	/	-31	20

Enfin, le Tableau 58 présente les résultats de l'analyse SEC-MALS. Notons que les résultats du test HMF190 (détaillés dans la section précédente) ont été utilisés car aucune caractérisation SEC-MALS n'a pu être effectuée sur la bio-huile produite en présence du 20CeO<sub>2</sub>-HMF190. A titre indicatif, nous incluons les résultats de la bio-huile non-catalytique récupérée dans le premier étage du système de condensation étagée F1 (voir ANNEXE 10).

La bio-huile récupérée après le test « cascade-1 » a montré une tendance similaire à celle observée pour la bio-huile produite en présence de 10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. C'est-à-dire : un accroissement du recouvrement du pic 3 en détriment du pic 2.

La masse molaire moyenne calculée pour l'intervalle total d'intégration a été de 830±40 g.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est très proche de celle de la bio-huile de référence mais supérieure à celle obtenue en présence de la HMF190.

**Tableau 58: Taux de recouvrement total et par intervalle et, masse molaire moyenne calculés par la méthode SEC-MALS.**

échantillon	% Recouvrement				M <sub>w</sub> moyenne
	Intervalle 1	Intervalle 2	Intervalle 3	Total (1+2+3)	Mw (10 <sup>3</sup> g.mol <sup>-1</sup> )
<b>F1</b>	2,3 ± 0,04	21,9 ± 0,1	15,8 ± 0,1	40,0 ± 0,2	0,84 ± 0,06
<b>HMF190</b>	2,5 ± 0,02	15,4 ± 0,1	23,4 ± 0,1	41,3 ± 0,2	0,42 ± 0,02
<b>10Fe/bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,9 ± 0,05	14,3 ± 0,1	23,0 ± 0,1	39,2 ± 0,2	1,25 ± 0,06
<b>Cascade-1</b>	2,1 ± 0,1	16,7 ± 0,2	25,1 ± 0,2	43,8 ± 0,5	0,83 ± 0,04

## 5. Conclusions

Une nouvelle gamme de catalyseurs préparés par imprégnation de fer sur un support d'alumine en phase gamma de distribution poreuse mono- et bi-modale a été testée sur le banc d'essais à l'échelle laboratoire. La caractérisation par microscopie électronique a confirmé la présence des nanoparticules du fer dispersées dans la surface des catalyseurs. Des divergences ont été observées entre les profils de désorption TPD-NH<sub>3</sub> obtenus pour les catalyseurs préparés à partir d'alumine et, la zéolite HMF190 utilisée dans le chapitre précédent. En outre, la présence de nanoparticules de fer semble favoriser l'augmentation des sites acides de Brönsted.

La comparaison des résultats entre le test Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le test HMF190 a révélé une activité catalytique inférieure dans le cas de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui s'illustre notamment par une production plus faible de gaz et une diminution moins marquée du rendement organique. En outre, nos résultats ont montré que l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorise uniquement des réactions de déshydratation et de formation du coke, ce qui pourrait être en lien avec les propriétés acides particulières de ce catalyseur. Le fort rendement en coke obtenu en présence de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est probablement lié au manque d'une structure poreuse organisée de l'alumine. Malgré la faible sélectivité de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> envers la production de molécules désoxygénées, l'analyse élémentaire a révélé une valeur de PCS similaire à celle obtenue en présence de HMF190.

La modification de la porosité de l'alumine favorise la production de gaz et coke au détriment du rendement organique. L'analyse en ligne des gaz ne révèle aucune tendance pour les tests Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou bi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La caractérisation GC/MS des bio-huiles confirme l'impact limité de la modification de la distribution poreuse sur les rendements de molécules quantifiées par la méthode GC/MS. Néanmoins, l'analyse GCxGC révèle une augmentation de la production des certaines molécules non-quantifiées en la méthode GC/MS. Les résultats de l'analyse SEC-MALS ont démontré que la modification de la porosité entraîne une diminution notable du pourcentage total quantifié qui contraste avec la hausse de la masse molaire moyenne déterminée pour l'intervalle totale.

L'incorporation du fer dans les supports d'alumine mono et bimodale conduit à une production accrue de coke et de gaz (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) au détriment du rendement organique. Cette tendance est accentuée avec l'augmentation du taux d'incorporation du fer. L'analyse élémentaire de la fraction organique révèle un faible contenu énergétique, ce que l'on peut attribuer à la perte en carbone sous forme de coke. L'analyse GC/MS et GCxGC de la fraction volatile des bio-huiles confirme la production des nouvelles molécules aromatiques. Enfin, la caractérisation TG des catalyseurs usés révèle une diminution notable de la température de combustion du coke pour les catalyseurs incorporant du fer. Ainsi, l'incorporation d'une faible proportion du fer dans la porosité du catalyseur utilisé pour le craquage catalytique des vapeurs de PF peut permettre de diminuer la température de régénération et, donc, d'augmenter sa durée de vie. Néanmoins, des tests menés sur des cycles successifs d'utilisation-régénération sont nécessaires.

Enfin, nous avons exploré les possibles synergies du traitement catalytique en cascade des vapeurs de PF. Bien si les résultats disponibles ne nous permettent pas d'effectuer une analyse comparative complète, nous pouvons constater un effet positif sur le pouvoir calorifique et la sélectivité dans la

production de catéchols pour les bio-huiles issus du traitement en cascade. En outre, l'analyse SEC-MALS montre que le traitement en cascade produit une modification de la distribution de masse molaire des bio-huiles. Cependant, nos résultats confirment que la zéolite HMF190 est le catalyseur le plus performante en termes de dépolymérisation. Remarquons que le taux de dilution élevé des vapeurs dans le gaz vecteur a probablement été un facteur limitant des possibles effets positifs de la génération in-situ de H<sub>2</sub>.

---

## VI - Conclusions et perspectives

---



Le bio-huile produite par pyrolyse flash (PF) de biomasse est un vecteur liquide renouvelable à fort potentiel de substitution au pétrole pour la production d'énergie et de biomatériaux. Néanmoins, cette bio-huile présente des propriétés physico-chimiques particulières (teneur en solides, acidité et forte teneur en oxygène) qui freinent le développement de la filière à échelle industrielle. Afin de pallier ces défauts, un éventail de voies d'amélioration a été testé à l'échelle laboratoire au cours des 20 dernières années avec des résultats contrastés. Parmi les voies les plus prometteuses, l'intégration dans un procédé de pyrolyse conventionnelle d'un module de post-traitement incluant un filtre à haute température (FHT) et un réacteur catalytique s'avère une stratégie adaptée à la complexité des vapeurs de PF.

Sur la base de ces considérations, deux modules de post-traitement ont été conçus et intégrés dans des dispositifs de PF existants au CIRAD, à l'échelle pilote et à l'échelle laboratoire. Ces deux dispositifs sont complémentaires dans la mesure où ils répondent à la fois à deux enjeux scientifiques. Les méthodologies rigoureuses mises en place ont permis d'une part de mener un nombre important d'essais et, d'autre part, de boucler l'ensemble de bilans de matière de façon très satisfaisante. En outre, diverses techniques de caractérisation des produits de pyrolyse ont été utilisées de manière systématique, telles que : la  $\mu$ -GC pour l'analyse des principaux gaz produits au cours des tests, ou bien, la GC/MS et l'analyse élémentaire pour la caractérisation des bio-huiles. En complément, afin de déterminer l'impact du post-traitement des vapeurs de PF sur la fraction de molécules à hautes masses molaires des bio-huiles, une nouvelle méthode analytique, basée sur l'analyse SEC-MALS, a été également développée.

Les conclusions des travaux expérimentaux menés dans le cadre de cette thèse peuvent être présentées en trois grandes parties :

Dans **une première partie**, nous avons mené une étude sur la nature des réactions secondaires dans l'unité de FHT. Cette étude a été effectuée, à l'échelle pilote et laboratoire, en faisant varier trois paramètres : (a) la température du FHT, (b) l'épaisseur de la couche de char-FHT et, (c) les propriétés physico-chimiques de la biomasse originale et, en particulier, sa teneur en matières inorganiques.

Tout d'abord, nous avons pu constater que l'intégration d'un FHT en aval du cyclone augmente l'efficacité du système d'élimination des microparticules. Cette complémentarité peut avoir une implication pratique importante lors du « scaling-up » des unités. Des températures de filtration supérieures à 450°C favorisent les réactions de craquage (en phase homogène) et les réactions de déshydratation, repolymérisation, condensation et décarboxylation (en phase hétérogène sur la couche de char-FHT). La démarche expérimentale suivie pour les tests de filtration à échelle laboratoire a permis d'isoler l'impact des réactions hétérogènes sur la composition chimique des bio-huiles. Néanmoins, pour améliorer encore la compréhension des réactions et mécanismes hétérogènes, des études complémentaires sur la relation entre les propriétés physico-chimiques des chars-FHT et leur réactivité sont recommandées.

La caractérisation des chandelles filtrantes après utilisation a révélé la formation d'une couche carbonée à la surface de la membrane filtrante du FHT, probablement générée par (a) la condensation et polymérisation des oligomères transportés sous forme d'aérosol et, (b) la présence de très fines particules ( $dp < 10 \mu m$ ) de charbon. Étant donné les implications de ce phénomène sur la



stabilité des systèmes de filtration, mais aussi, sur le traitement catalytique en phase hétérogène des vapeurs de PF, nous jugeons nécessaire d'approfondir la caractérisation physico-chimique du dépôt carboné et d'élargir cette étude à d'autres types de biomasses. Enfin, des analyses complémentaires de viscosité et vieillissement des bio-huiles seraient nécessaires pour déterminer leur relation avec les paramètres opératoires des la FHT.

Dans une **deuxième partie**, nous avons étudié à l'échelle laboratoire l'influence de divers paramètres sur la conversion catalytique des vapeurs de PF sur un lit fixe de zéolite HMF190.

Globalement, nous avons observé une augmentation du rendement en gaz et molécules légères au détriment du rendement organique en présence de la zéolite HMF190. Nos résultats ont confirmé que des réactions de décarboxylation, décarbonylation, craquage et déshydratation ont lieu en présence du catalyseur et, sont favorisées à haute température de catalyse (500°C). La zéolite HMF190 est un catalyseur très actif pour la conversion de molécules dérivées de la décomposition des holocelluloses : aldéhydes, alcools, cétones et anhydrosucres, avec une sélectivité notable dans la production d'hydrocarbures aromatiques, phénols et méthylphénols.

En complément, une étude préalable aux tests catalytiques a été effectuée afin d'établir des valeurs de référence pour des tests non-catalytiques et d'évaluer l'avancement des réactions secondaires des vapeurs de PF à travers un lit fixe garni d'un matériau sans propriétés catalytiques, la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats GC/MS ont mis en évidence des mécanismes simultanés de craquage et repolymérisation et la tendance de certaines molécules à réagir par effet du garnissage (aldéhydes anhydrosucres, catéchol), ou bien, de la température (guaïacols). Enfin, l'analyse SEC-MALS a mis en évidence des effets notables de la présence du garnissage sur la distribution de masse molaire des bio-huiles, ce qui pourrait résulter des réactions de repolymérisation favorisées par la tortuosité du flux à travers le lit de pellets de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La diminution de la valeur de WHSV entraîne une intensification des effets du catalyseur qui s'illustre par une désoxygénation de la fraction organique résultant en une teneur en oxygène de l'ordre de 25% contre 35-40% pour la fraction organique d'une bio-huile non-catalytique. Une corrélation linéaire a pu être établie entre le contenu énergétique de la fraction organique des bio-huiles et le rendement organique. Ainsi, une valeur du WHSV  $\approx 4$  (h<sup>-1</sup>) permet de produire une bio-huile catalytique à haut contenu énergétique (PCS  $\approx 30$  MJ/kg) tout en conservant un rendement organique de 20%, ce qui peut être considéré comme un bon compromis dans la limite des conditions explorées.

Le rapport massique Biomasse / Catalyseur (B/C) est un paramètre déterminant vis-à-vis de la désactivation du catalyseur. Partant d'une seule charge de catalyseur, nous avons étudié la stabilité de la zéolite HMF190 lors de plusieurs cycles de catalyse-régénération. Comme attendu, la désactivation du catalyseur s'illustre par une augmentation du rendement organique et une diminution du rendement en légers, gaz et eau. Au regard des tendances observées pour les gaz, notamment l'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, nous avons pu estimer une désactivation totale du catalyseur pour une valeur B/C=40. Un protocole de régénération isothermique *in-situ* du catalyseur a permis de préserver *quasi*-totalement l'activité originale du catalyseur après 4 cycles de catalyse-régénération. En outre, l'analyse de la composition élémentaire des bio-huiles indique que la régénération n'a pas

un impact notable sur la capacité de désoxygénation du catalyseur. Enfin, l'analyse GC/MS confirme que la perte d'activité du catalyseur entraîne : (a) une diminution de la conversion de dérivées de holocelluloses, (b) une diminution de la production de hydrocarbures aromatiques, phénols et méthylphénols et, (c) aucune modification sur la concentration des molécules dérivées de la décomposition de la lignine.

A la différence de l'imprégnation, l'incorporation de la cérine par mélange mécanique produit une réduction de 19% de la surface spécifique. Globalement, nos résultats indiquent que la cérine favorise les réactions de carbonisation et déshydratation. Malgré un taux de désoxygénation légèrement inférieur, le mélange mécanique permet de préserver le rendement organique au-dessus de 20% et résulte en une production plus élevée des phénols et méthylphénols, guaïacols et syringols, ce qui confirme une sélectivité plus élevée en la dépolymérisation des vapeurs de PF.

Dans une **troisième partie** nous nous sommes intéressés aux propriétés catalytiques de l'alumine-gamma. Ainsi, dans la perspective du développement d'une stratégie de conversion catalytique adaptée à la complexité des vapeurs de PF, le support d'alumine-gamme a été modifié par (a) intégration de nanoparticules de fer par imprégnation et, (b) modification de la porosité.

Parmi les catalyseurs testés, l'alumine-gamma monomodale ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est le meilleur compromis entre le taux de désoxygénation et le rendement organique des bio-huiles. A la différence de la HMF190, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyse uniquement des réactions de déshydratation et de formation du coke, ce qui pourrait s'expliquer par la différence dans les propriétés acides entre ces deux catalyseurs.

Les résultats obtenus en présence de l'alumine-gamma bi-modale (bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) indiquent que la modification de la porosité de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorise la production de gaz et coke au détriment du rendement organique. Bien que l'impact sur la fraction des molécules analysées par GC/MS et GCxGC reste limité, la diminution du taux de recouvrement déterminée par la méthode SEC-MALS indique que ce coke est majoritairement formé à partir des oligomères de la LP.

L'incorporation du fer dans les supports d'alumine mono et bimodale conduit à une production accrue de coke et gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ ) au détriment du rendement organique. Cette tendance est accentuée avec l'augmentation du taux d'incorporation du fer. L'analyse GC/MS et GCxGC de la fraction volatile des bio-huiles révèle un impact plus marqué dans le cas du support bimodal et confirme la production des nouvelles molécules aromatiques. La présence des nanoparticules de fer catalyse la combustion du coke lors de la régénération du catalyseur. Ainsi, l'incorporation d'une faible proportion du fer dans la porosité du catalyseur utilisé pour le craquage catalytique des vapeurs de PF peut permettre de diminuer la température de régénération et, donc, potentiellement d'augmenter sa durée de vie. Néanmoins, des tests menés sur des cycles successifs d'utilisation-régénération sont nécessaires afin de confirmer cette hypothèse.

Finalement, nous avons exploré les possibles synergies du traitement catalytique en cascade des vapeurs de PF. Le principe de cette nouvelle stratégie consiste à utiliser d'un premier catalyseur de régénération facile, le 10Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pour le « pré-conditionnement » des vapeurs de PF et la production in-situ de  $\text{H}_2$ . Ensuite, les vapeurs de PF sont traités avec un deuxième catalyseur sélectif en la désoxygénation et dépolymérisation, la zéolite 20%CeO<sub>2</sub>-HMF190. Les résultats indiquent un

effet positif du traitement en cascade sur le pouvoir calorifique et la sélectivité de production de catéchols.

D'une façon plus globale, ces travaux ont donc démontré que le post-traitement des vapeurs de PF est une voie efficace pour produire une bio-huile libre en particules et de faible teneur en oxygène. Cependant, l'optimisation des conditions opératoires de l'étape de post-traitement est nécessaire afin de trouver un compromis entre la sévérité du traitement catalytique, la préservation du rendement en liquides organique et la stabilité du système.

Une conséquence généralisée du traitement catalytique des vapeurs ou de la forte teneur en matières inorganiques de la biomasse est la production d'une bio-huile constituée de deux phases (organique et aqueuse) résultant d'un phénomène de démixtion lors que la bio-huile est condensée dans un unique étage. Sur le plan pratique, dans nos travaux nous avons appliqué à l'échelle laboratoire un protocole de séparation de phases par centrifugation dans le but de caractériser séparément ces phases et limiter l'incertitude analytique. Néanmoins, il est également possible de récupérer séparément ces deux phases en étageant les températures de condensation. Ce concept a été démontré à l'échelle pilote, mais aussi expérimenté dans une version améliorée à l'échelle laboratoire (ANNEXE 10). Dès lors, ces deux phases peuvent être considérées comme deux produits aux propriétés physico-chimiques très différentes qui ouvrent à des voies de valorisation complémentaires (voir Figure 104).

D'un côté, la fraction organique, très riche en molécules organiques et de haut contenu énergétique, pourrait être une bonne candidate pour une valorisation énergétique soit par combustion directe ou en mélange avec un solvant combustible (par exemple l'éthanol), soit par co-raffinage. Dans cette perspective, nous jugeons pertinent de :

- a) Effectuer de tests de combustion dans des foyers de petite et moyenne puissance sur des mélanges (20-40%pds) entre une fraction organique non-catalytique produite par condensation étagée et du bio-ethanol. Des tests de stabilité du mélange au cours du temps seraient aussi recommandés.
- b) Effectuer des tests de co-raffinage par mélange d'une fraction organique produite en présence de la HMF190 avec un raffinat pétrolier de référence type VGO. Les résultats obtenus pourraient être utilisés afin de déterminer la pertinence de cette voie vis-à-vis du traitement par HDO en phase liquide nécessaire pour les bio-huiles non catalytiques.

Dans le dernier cas, l'obtention de ce dihydrogène par voie renouvelable (gazéification, reformage bio-méthane, reformage fraction aqueuse...), peut présenter une bonne alternative afin de ne pas impacter le bilan environnemental du procédé.

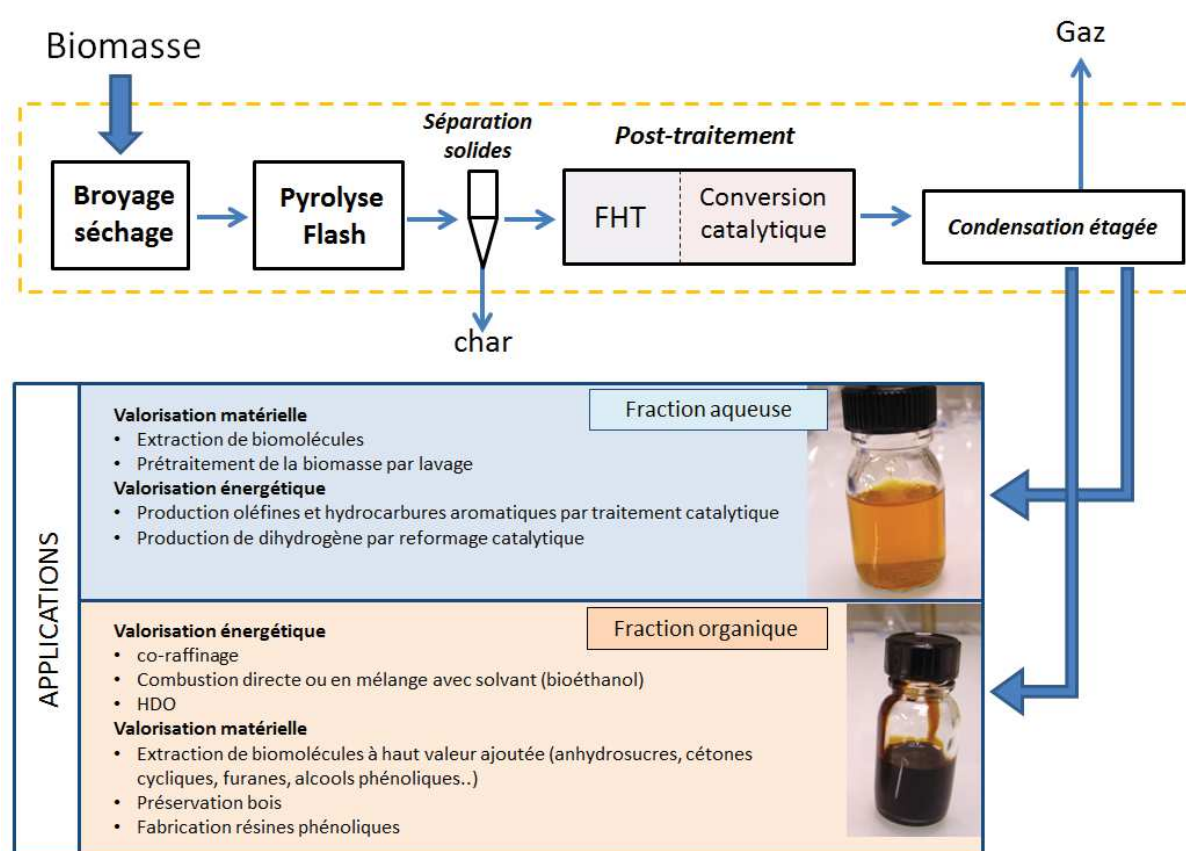
D'un autre côté, la fraction aqueuse, riche en eau et molécules de faible masse molaire très oxygénées, pourrait être valorisée pour :

- a) La production de molécules renouvelables pour l'industrie chimique.
- b) La production de dihydrogène par reformage catalytique.

Dans cette perspective, une étude approfondie de du potentiel économique et environnemental de cette voie de valorisation serait à envisager.

Enfin, ces travaux de thèse ont mis en évidence le potentiel des différentes méthodes étudiées : la FHT, le craquage catalytique *ex-situ* et la condensation étagée, sur l'amélioration de la qualité des bio-huiles. L'ensemble des résultats obtenus constituent une base de données originale qui peuvent être utilisées comme des indicateurs économiques et environnementaux permettant d'effectuer une évaluation préliminaire de la viabilité de la filière à échelle industrielle. Néanmoins, la poursuite de l'étude à échelle pilote avec le système incluant le module de posttraitement et le système de condensation étagée est indispensable afin de compter avec des données plus précises et pouvoir effectuer une évaluation techno-économique formelle de la filière.

Figure 104: Schéma procédé de PF et synthèse des voies de valorisation de bio-huiles.





---

## VII - ANNEXES

---





## ANNEXE 1 : Mécanismes de pyrolyse par ATG

L'ATG non-isotherme a été amplement utilisée pour la détermination des lois cinétiques et modèles macroscopiques simples décrivant la volatilisation des polymères constituant CHL ou des particules de biomasse millimétriques et centimétriques. Ces modèles sont construits sur la base des lois cinétiques des réactions homogènes de premier ordre par remplacement de la concentration du réactant par une conversion ( $\alpha$ ), déterminée à partir de la perte de masse de l'échantillon (équation 18). La théorie d'Arrhenius est généralement utilisée pour déterminer la constante de réaction (équation 19) avec les paramètres apparents de réaction : ( $A_1$ ), facteur pré-exponentiel et, ( $E_a$ ), énergie d'activation.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_A(T) \cdot f(\alpha) \quad \text{Equation 18}$$

$$k_A(T) = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation 19}$$

Plus récemment, l'identification des espèces dégagées lors de la pyrolyse de polymères CHL ou de particules de biomasse par couplage de l'ATG avec des détecteurs MS, FTIR, UV, a permis de développer des modèles cinétiques plus détaillés incluant : les mécanismes réactionnels, des intermédiaires réactifs et des produits de réaction.

Dans les paragraphes suivants nous exposerons de forme synthétique un état de l'art des mécanismes et produits de la décomposition des polymères constituant CHL. Rappelons que dû au fait que l'étude des polymères constituant entraîne leur isolement de la matrice lignocellulosique, nous utiliserons le terme polymère « originale » pour faire référence au polymère dans la matrice lignocellulosique. Egalement nous utiliserons le terme polymère « natif » pour faire référence au polymère extrait et isolé par techniques mécaniques ou chimiques de la matrice lignocellulosique.

### Conversion de la cellulose

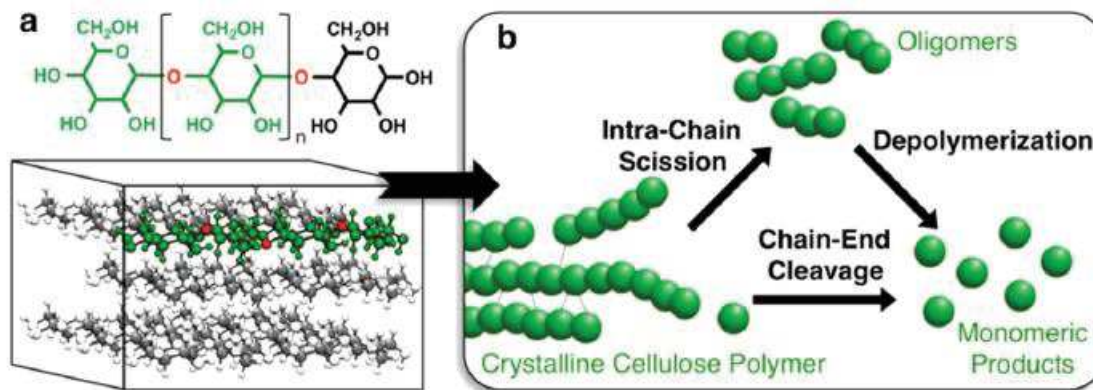
La cellulose est sans doute le carbohydrate dont le mécanisme et la cinétique de décomposition thermique ont été les plus étudiés dans le dernier siècle. En générale, la décomposition de la cellulose a lieu dans un intervalle de température 300-400°C, par des mécanismes qui englobent des réactions de déshydratation, fragmentation et dépolymérisation et qui conduisent à la formation de :

- Des gaz non condensables ( $\text{CO}_2$ , CO).
- Des espèces condensables de faible  $M_w$ , telles que : l'eau, le Levoglucosan (LVG), les furanes et l'hydroxy acétaldéhyde, entre autres.
- Des oligomères.
- D'un résidu carboné solide.

Des modèles cinétiques type « boîte noire » ont été initialement proposés pour expliquer la formation des produits principaux, soit : charbon, volatiles et gaz. Le modèle Broido-Shafizadeh (B-S)<sup>378</sup> ou celui de Waterloo<sup>379</sup>, sont, entre autres<sup>380-384</sup>, les plus couramment utilisés par leur simplicité et fiabilité expérimentale. Un élément commun à tous ces modèles, bien si cela continue à être source de controverse<sup>385</sup>, est la formation d'un intermédiaire réactif appelé « intermédiaire de cellulose active » ou ICA. La formation du ICA n'implique pas une perte significative de masse et s'origine de la

dénaturalisation de la structure de la cellulose native comme conséquence : (1) des réactions de déshydratation, prédominantes au début de la conversion et à faibles températures <300°C et, (2) de la diminution du degré de polymérisation DP.

Figure 105: Mécanisme direct et indirect de décomposition du polymère de cellulose (adapté de<sup>386</sup>)



Bien si le nombre des modèles cinétiques est ample, on peut considérer que la conversion de la cellulose à lieu par trois types de mécanismes primaires, soit : fragmentation, dépolymérisation et formation du char (voir Figure 105), suivi des réactions secondaires de re-condensation et craquage<sup>59,386</sup>. D'après le groupe de Dauenbahuer et al.<sup>386</sup>, la cellulose native décompose principalement par des réactions de fragmentation des extrêmes de chaînes pour des températures inférieures à 467°C, a priori sans passer par l'état intermédiaire d'ICA. Au contrario, ces auteurs on observée la fragmentation de la structure polymérique par rupture inter-chaîne pour des températures supérieures à 467°C.

Une observation commune à tous les travaux est que la pyrolyse de cellulose résulte dans une grande variété des molécules chimiques présentes dans des proportions différentes. En conséquence, il est évident qu'un grand nombre de réactions sont mises en jeu dans un intervalle de temps très réduit (de l'ordre des millisecondes) pendant les mécanismes primaires de décomposition du polymère.

Enfin, diverses études<sup>387,388</sup> ont signalé l'effet sur les rendements et la composition des produits de pyrolyse de cellulose d'autres paramètres, tels que :

- a) La morphologie du polymère de cellulose et, en particulier du taux de cristallinité et du degré de polymérisation.
- b) La présence des matières inorganiques.

### Conversion des hémicelluloses

A différence de la cellulose, les hémicelluloses constituent un mélange des hétéro-polymères des structures et propriétés physique chimiques particulières et faible DP. En générale, la volatilisation des hémicelluloses a lieu dans un intervalle de température entre 150-350°C et conduit à la formation d'un résidu carbonéux solide, du CO<sub>2</sub>, du CO et, des espèces condensables telles que : l'eau, des anhydro-saccharides, des furanes et des molécules dérivées.

Comme a été exposé dans la section précédente, les hémicelluloses constituent une matrice amorphe qui se répand entre les micro-fibrilles de cellulose. La matrice hémicellulosique forme des liaisons d'hydrogène avec la matrice cellulosique et des liaisons type covalents (liaisons ester) avec le polymère de la lignine<sup>389</sup>. Son caractère interconnecté et sa faible stabilité thermique et chimique, impliquent des processus de récupération complexes qui entraînent des modifications significatives de leur structure chimique<sup>390,391</sup>.

Le nombre de modèles cinétiques proposés pour décrire la décomposition thermique des hémicelluloses natives est ample mais moins consensué que dans le cas de la cellulose, ce qui dérive de la diversité des réactifs utilisés. Ces réactifs peuvent être classés selon :

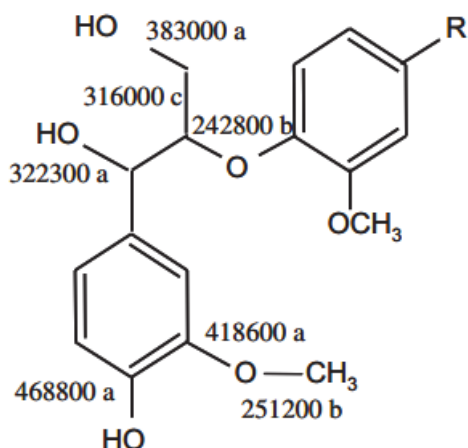
- Molécules monomères : Xylose, arabinose, mannose, galactose.
- Polysaccharides isolés/commerciaux : Xylan, Glucomannan. Dans cette catégorie le Xylan a été amplement utilisé.
- Extraits de hémicellulose.

#### Conversion de la lignine

A différence des holocelluloses, la volatilisation de la lignine s'effectue de forme progressive sur un intervalle de température plus large (200-500°C) avec un maximum typiquement localisé entre 380-400°C. Les produits majoritaires de la pyrolyse de la lignine sont : un résidu carboné solide ; des gaz non-condensables, tels que le CO et le méthane et, des espèces condensables de faible  $M_w$ , telles que : l'eau, le méthanol et des dérivés phénoliques sous forme de : monomères, oligomères et polymères.

Rappelons qu'à l'égard que pour les hémicelluloses, la généralisation d'un modèle cinétique dans le cas de la lignine native est complexe à cause de : (1) la variabilité de la distribution H-G-S (et pourtant de sa structure) en fonction de l'espèce et, (2) des modifications de son structure et fonctionnalités lors du processus d'isolement de la matrice lignocellulosique<sup>392</sup>.

La Figure 106 illustre l'énergie de dissociation ( $D_0$ ) des différentes liaisons présentes dans la structure ( $\beta$ -O-4), qui comme a été déjà exposé (chapitre I, section 1), peut représenter le 60% dans le cas de feuillus. D'après ces valeurs, la liaison type éther ( $\alpha$ -O-4 ou  $\beta$ -O-4) est la moins stable suivie par la liaison du groupe alkyle ( $\beta$ -O-3 ou  $\beta$ -O-5). Dans un deuxième niveau, les liaisons des groupes hydroxy et des carbones (C-C) des chaînes aliphatiques sont relativement faibles, tandis que les liaisons (C-C) et (C-O) en position alpha sont plus résistantes. Enfin, la liaison (C-C) du cycle aromatique est caractérisée par une grande stabilité thermique.

Figure 106: Energie des principaux liaisons ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) dans structure de lignine (adapté de<sup>52</sup>).

La pyrolyse de la lignine peut être considérée comme un processus radicalaire de décomposition du polymère en phase fondue dont la réactivité est contrôlée par la compétition entre les réactions d'amorçage, propagation et terminaison<sup>52,393,394</sup>. Mis d'un côté les possibles effets de la matrice polymérique (liaisons  $\text{H}_2$ , VDW...), l'énergie d'activation ( $E_a$ ) nécessaire pour l'amorçage des réactions radicalaires peut être approximé à la valeur de  $D_0$ . Sous cette hypothèse, l'écart dans les valeurs de  $D_0$  entre les différentes liaisons présentes dans le polymère peut expliquer la perte progressive de masse lors de la montée en température.

A basse température ( $<300^\circ\text{C}$ ), la rupture des liaisons type éther ( $\alpha\text{-O-4}$  ou  $\beta\text{-O-4}$ ) produit des radicaux qui déstabilisent le réseau et entraînent une certaine volatilisation des monolignols<sup>394,395</sup>. Afin de stabiliser le réseau se produisent des réactions de condensation, principalement, par l'élimination des groupes hydroxyles ou la rupture des liaisons C-C dans les chaînes aliphatiques. Ce réarrangement de la matrice polymérique explique donc, le dégagement d'eau, de  $\text{CO}_2$ , de formaldéhyde, d'acide formique et de CO observé pendant cette première phase<sup>396,397</sup>.

L'augmentation de la température favorise la génération des radicaux et leur propagation dans la matrice polymérique. Le maximum de la perte de masse typiquement observé autour de  $400^\circ\text{C}$  correspond à la production d'un grand nombre des monomères et oligomères de faible masse molaire, de CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et du méthanol. D'après Sharma et al.<sup>363</sup>, dans une dernière étape, l'oxygène en position alpha (phénolique ou méthoxy) serait éliminé dans l'intervalle entre  $400$  et  $600^\circ\text{C}$  conduisant à l'aromatisation de la matrice et à au dégagement du  $\text{H}_2$ .

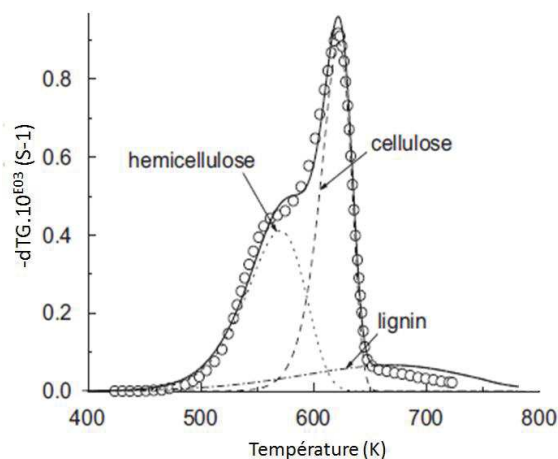
### Conversion des constituants CHL au sein de la particule de biomasse

Une particule de biomasse lignocellulosique est majoritairement composée par CHL. La pyrolyse de chaque polymère natif se produit dans un intervalle de température particulier avec des rendements et une composition de la fraction gaz et condensable qui varie en fonction des réactifs et des conditions expérimentales.

Une hypothèse simplificatrice amplement utilisée pour la modélisation de la cinétique de la volatilisation de la particule de biomasse consiste à considérer la pyrolyse comme une combinaison

linéaire de la pyrolyse de ses polymères constituants CHL<sup>398</sup>. La Figure 107 illustre un exemple du profil (-dTG) obtenu par dérivation de la perte de masse en fonction de la température pour la particule de hêtre et ses polymères constituants CHL. A une vitesse de chauffe suffisamment lente ( $<10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) plusieurs zones (aussi appelées pseudo-composants), associées avec les différentes intervalles de température de volatilisation de trois constituants CHL, apparaissent dans les profils (-dTG). A la différence des hémicelluloses ou de la lignine, la cellulose présente un intervalle de décomposition de faible amplitude, typique de la volatilisation d'un polymère linéaire.

**Figure 107: Comparaison entre le profil -dTG obtenu expérimentalement (cercles) et des profils obtenus par simulation pour le cas de la sciure du hêtre lors d'une montée en température de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (adapté de<sup>399</sup>).**



Cependant, un modèle basé sur une loi d'additivité cinétique n'est pas adapté pour déterminer de manière précise les rendements ou la composition de la fraction gaz ou liquide<sup>400</sup>. En effet, à la différence des polymères dans leur état natif, les mécanismes mis en jeu lors de la volatilisation des pseudo-composants dans le sein de la particule de biomasse sont bien plus complexes à cause de l'influence de divers facteurs, tels que :

- Les interactions inter-constituant CHL dans la matrice lignocellulosique<sup>389,400-404</sup>.
- La présence des autres constituants de la biomasse, tels que : les matières inorganiques, les extractives<sup>405</sup>.
- Les réactions secondaires dans l'intérieur de la matrice lignocellulosique, dans son interphase et à l'extérieur de la particule. , p.ex. : carbonisation et re-polymérisation<sup>406</sup>.

D'après ces considérations, nous concluons que le développement d'un modèle cinétique solide, simple et fidèle de la complexité des mécanismes réactionnels qui se produisent lors de la pyrolyse d'une particule de biomasse, représente un défi scientifique encore inachevé. Dans une première approximation, le modèle cinétique de Ranzi<sup>405,407</sup> a été développée en incorporant des phénomènes mécanistiques par considération d'autres facteurs, tels que: (1) la composition de la biomasse (CHL), (2) les mécanismes de conversion résultant dans la formation des produits principaux : gaz, vapeurs et charbon et, (3) les réactions secondaires en phase gaz. Par sa simplicité, ce modèle serait par le moment, le modèle prédictif plus adapté pour une application à l'échelle du réacteur.

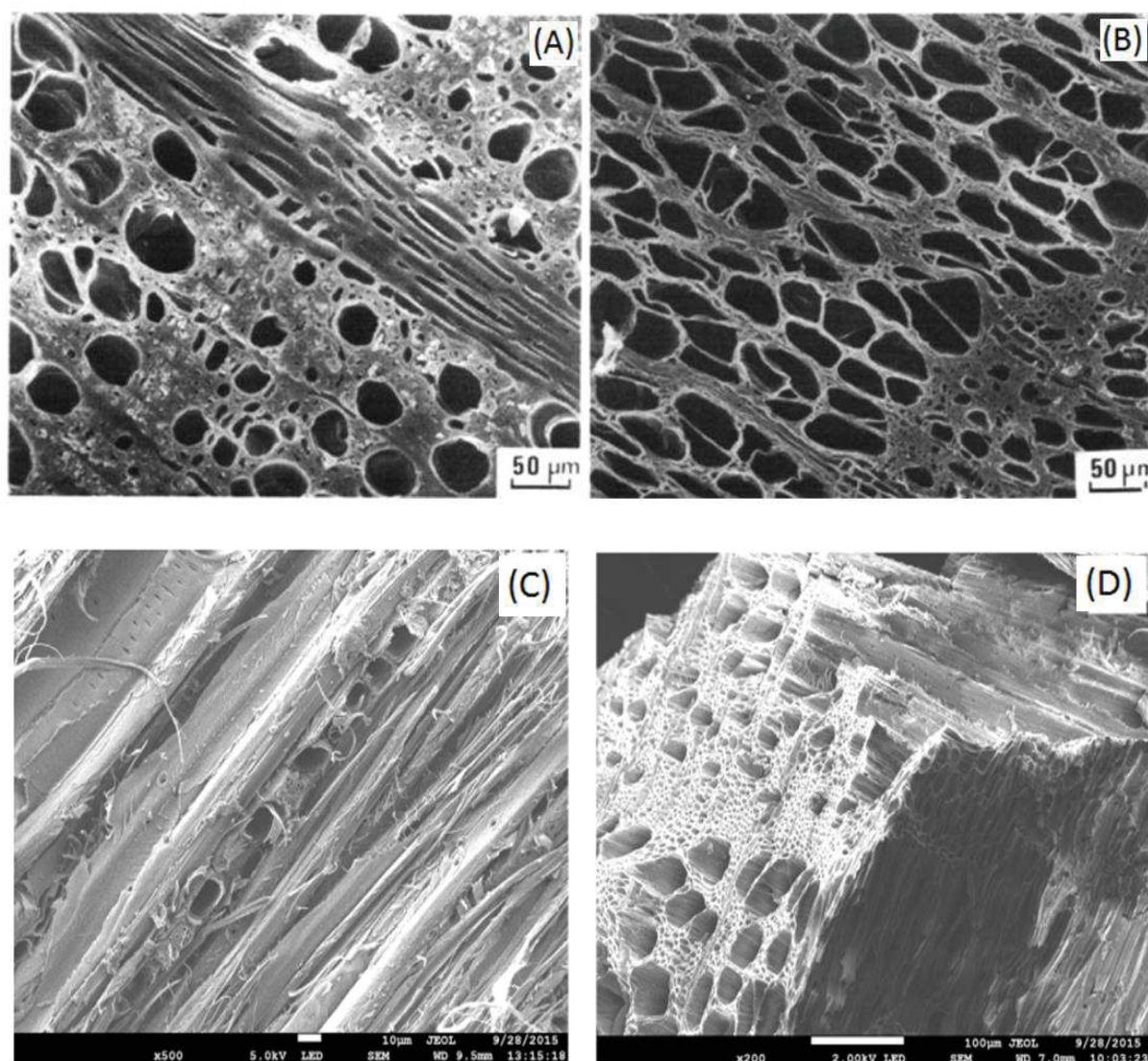


## ANNEXE 2 : Distribution et spéciation des inorganiques dans le charbon de PF

### Caractérisation du charbon de PF

Plusieurs auteurs ont mis en évidence l'effet de la vitesse de chauffe sur la structure de la particule de charbon. Dans le cas d'une pyrolyse lente, la structure originale de la paroi est conservée jusqu'à 350°C (Figure 108-A,B). A partir de cette température la structure hiérarchisée de la paroi est dénaturisée et remplacée par une structure amorphe typique du charbon<sup>408,409</sup>. Dans le cas de particules de taille centimétrique des phénomènes de rétrécissement et fissuration deviennent importants conduisant à l'augmentation de la porosité de la particule<sup>410</sup>.

Figure 108: Clichés SEM. (A) et (B) d'une coupe transversale du bois du hêtre illustrant les modifications dans la structure cellulaire après pyrolyse lente à 460°C. (adapte de<sup>411</sup>). Images avant (C) et après (D) pyrolyse flash à 450°C d'une particule de hêtre (adapte de<sup>412</sup>)



Pour des vitesses de chauffe propres de la PF, la structure originale de la particule est modifiée d'avantage (Figure 108-C,D). En générale, la PF entraîne l'apparition de macro pores et la transformation de la paroi cellulaire, à travers un état intermédiaire semi-liquide, dans une structure ouverte de nature aromatique non-graphitique<sup>412,413</sup>. La structure du résidu carbone (charbon) est

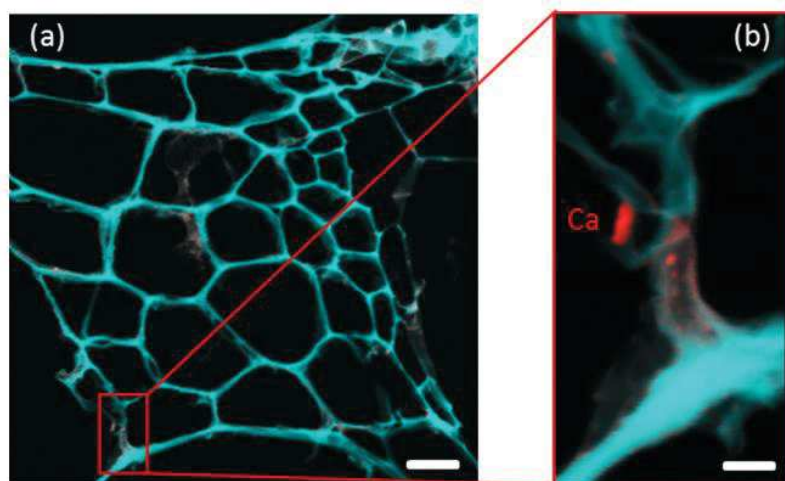
donc, le résultat des mécanismes simultanés de volatilisation et de re-polymérisation. Cette transformation est moins sévère pour des biomasses présentant un haut contenu en matières inorganiques<sup>414</sup>.

#### Distribution et la spéciation des matières inorganiques dans le charbon

Comme a été dit précédemment, le 95% des matières inorganiques initialement présents dans la biomasse se concentrent dans le charbon lors de la réaction de PF. A différence de l'ample nombre d'études sur les mécanismes de la PF des polymères constituant CHL, les transformations suivies par les matières inorganiques au sein de la particule de biomasse n'ont pas été très étudiées. Une méthode généralisée pour l'étude de cette transformation porte sur le dosage des éléments inorganiques par ICPAES présents dans les cendres après combustion du charbon de PF. Néanmoins, ce type de caractérisation ne permet pas de déterminer certains aspects concernant (a) l'association entre la phase inorganique et la matrice carbonée, (b) la distribution des matières inorganiques ou (c) leur spéciation au sein de la particule de charbon.

Moyennant différentes techniques de spectroscopie (XANES<sup>n</sup>, NEXAFS<sup>o</sup>) et microscopie par rayons-X (STXM<sup>p</sup>), Thyrel et al.<sup>356</sup> ont mis en évidence la transformation de l'oxalate de calcium en carbonate de calcium majoritairement et, dans une moindre proportion en butcliite ( $K_2Ca(CO_3)_2$ ) et hydroxiapatite ( $Ca_2(PO_4)_3(OH)$ ), lors de la pyrolyse à 400°C du « red canary grass ». La Figure 109 illustre une reconstruction à couleur de la caractérisation des particules de  $Ca^{2+}$  par STXM. D'après les auteurs, la majorité des particules de carbonate de calcium présentent une taille inférieure à 200 nm. Notons que ces résultats sont en ligne avec la forte présence de carbonate de calcium dans les cendres du bois du hêtre observée moyennant XRD par l'équipe de Vassilev et al.<sup>415</sup>.

**Figure 109:** Caractérisation par spectroscopie à rayons-X (STXM) du  $Ca^{2+}$  dans la structure de "red canary grass" après traitement thermique à 400°C (adapté de<sup>356</sup>). La barre d'échelle représente 5µm.



<sup>n</sup> X-Ray Absorption of Near Edge Structure Spectroscopy.

<sup>o</sup> Near Edge X-Ray Absorption Fine Structures Spectroscopy.

<sup>p</sup> Scanning Transmission X-Ray Microscopy.



### ANNEXE 3 : Définitions et description matériaux catalytiques

En générale, un catalyseur permet de transformer des réactifs en produits à travers un cycle continu constitué par diverses étapes élémentaires. Au cours d'un cycle catalytique « idéale » des espèces intermédiaires sont générées par interaction avec les sites actifs présents sur la surface du catalyseur. L'étape finale du cycle est caractérisée par le retour du catalyseur à son état initial. Néanmoins, pour la plus partie des applications, le fonctionnement d'un catalyseur s'éloigne du cycle catalytique « idéale ». Nous détaillons par la suite certains termes relatifs au traitement catalytique qui seront utilisés dans le reste du texte.

**L'activité** est définie comme la capacité du catalyseur d'accélérer la transformation chimique des réactif en produits, c'est-à-dire, le nombre de cycles catalytiques par unité de temps (« Turnover fréquence », TOF).

**La sélectivité** peut être définie comme la capacité du catalyseur d'activer préférentiellement certaines réactions dont les produits sont souhaités.

**La Stabilité** est définie comme le nombre de cycles avant que le catalyser soit désactivé.

**Le WHSV** est défini comme le rapport entre le débit massique de réactifs sur la masse de catalyseur utilisée. Il est généralement exprimé en ( $\text{h}^{-1}$ ). A titre indicatif, le WHSV peut osciller en une gamme entre 1-10 ( $\text{h}^{-1}$ ) dans une unité de FCC de naphas pétrolières<sup>416</sup>.

**Taux de désoxygénation** 
$$\xi_{Oxygene} = \left( 1 - \frac{\%O_{huile-catalytique}}{\%O_{huile-thermique}} \right) * 100$$

**Le rendement en carbone** 
$$\eta_c = \left( \frac{\%C_{huile-catalytique}}{\%C_{biomasse}} \right) * 100$$

#### Matériaux catalytiques

Comme il a été déjà exposé (chapitre I, section 8.2), un grand nombre de matériaux ont été testés pour la conversion catalytique de vapeurs de PF. Dans cette section nous résumons les principales caractéristiques, en termes de : composition, structure, fonctions de surface et applications, pour deux des principaux matériaux utilisés comme des catalyseurs intrinsèques ou supports, pour la conversion catalytique des vapeurs de PF.

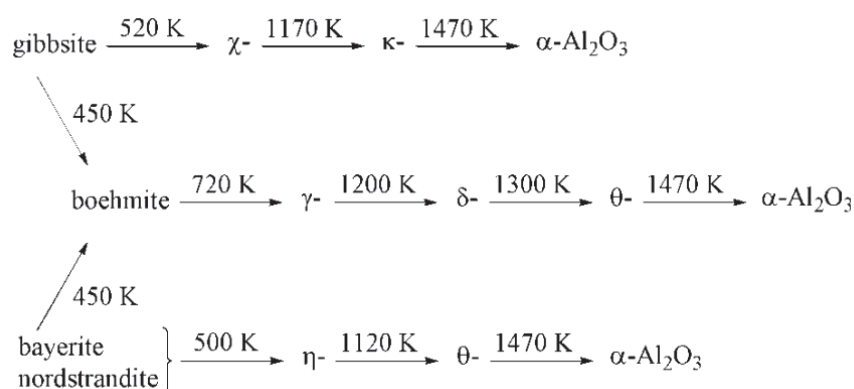
##### **1) Les alumines**

Les alumines de transition sont des oxydes amphotères formés par calcination contrôlée des oxydes ou oxyhydroxydes précurseurs : bayerite, gibbsite, boehmite (entre autres). Les conditions du traitement thermique déterminent le type de polymorphe qui peut varier entre des phases de faible cristallinité ( $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $\kappa$ ), vers la phase cristalline  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Corindon), stable thermodynamiquement (Figure 110). En générale, les alumines ont une structure compacte constituée de couches d'oxo-anions avec des cations  $\text{Al}^{3+}$  occupant des positions vacantes tétraédriques et octaédriques<sup>417</sup>. Chaque phase cristalline est caractérisée par le mode d'empilement de couches. Pour des raisons énergétiques, les formations cristallines des couches extérieures sont principalement constituées par

des terminaisons hydroxyles, ce que détermine les propriétés de surface et la réactivité des aluminés.

Parmi les différentes phases de transition de l'alumine, l'alumine gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), est l'un des matériaux le plus utilisé dans l'industrie du raffinage pétrolier et de l'automobile, soit, comme catalyseur intrinsèque des réactions (d'élimination, d'isomérisation des akènes ou la récupération du soufre par le processus Claus), ou bien, comme support de particules métalliques et oxydes pour des autres applications de catalyse hétérogène<sup>317,418</sup>. La porosité des supports de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  est conditionnée par la voie de synthèse de la boehmite et la méthode de mise en forme du catalyseur. Les supports de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sont généralement composées de mesopores et macropores qui proviennent des espaces interparticulaires<sup>419</sup>.

Figure 110: Séquences de déshydratation des différents tri hydroxydes de aluminium dans l'air (adapté de<sup>317</sup>)



#### Caractéristiques acido-basiques de l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Le traitement thermique des oxydes précurseurs produit une dehydroxylation partielle dont le résultat est la formation des ions  $\text{O}^{2-}$  (site basiques de Lewis) et des cations  $\text{Al}^{3+}$  (sites acides de Lewis). Les groupes hydroxyles résiduels (sites acides de Brönsted) manifestent un caractère acido-basique variable dépendant du nombre d'atomes d'oxygène adjacents. La concentration de ces sites est déterminée donc par le taux de dehydroxylation, lui-même déterminé par la température d'activation<sup>317,420</sup>. Dans le cas de l'alumine gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), l'acidité est principalement conditionnée par le nombre et la distribution des cations  $\text{Al}^{3+}$  en position tétraédriques et octaédriques. De forme générale, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  présente une acidité de Brönsted faible et une haute densité des sites acides de Lewis<sup>421</sup>.

## 2) Zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins de structure poreuse très organisée. La structure chimique des zéolites est constituée par un arrangement tridimensionnel de tétraèdres  $[\text{TO}_4]$ . Des atomes de faible électronégativité occupent le centre du tétraèdre (position « T ») tels que :  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc., tandis que les angles du tétraèdre sont occupés par des anions d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ). La formule structurale des zéolites est  $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$  ou n est la valence du cation M, x+y est le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire et, le ratio y/x définit le rapport Si/Al. Les tétraèdres (« Basic building Unit ou BBU ») se combinent pour constituer des formations plus

complexes (« composite building Unit ou CBUs »), généralement sous forme des anneaux. La combinaison des CBUs résulte dans la formation de chaînes et mailles et finalement des structures tridimensionnelles constituées des canaux et des cages.

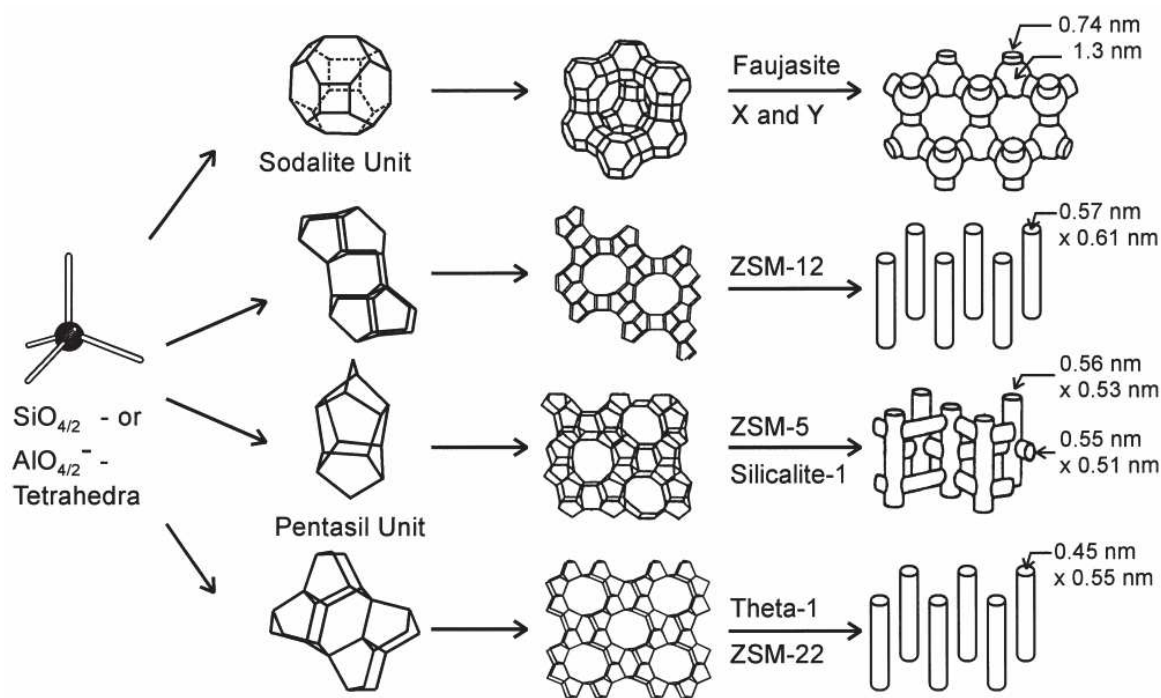
La Figure 111 illustre les différents niveaux d'organisation structurale (BBU, CBUs) et les systèmes poreux résultants pour quatre types de zéolites. Notons que grâce à l'utilisation de structurants organiques, des nombreux types des zéolites ont été synthétisées au cours des dernières 50 ans. Aujourd'hui, ils existent plus de 200 structures différentes, naturelle ou synthétiques, dont un bon nombre a été répertorié dans la base de données de la « IZA structure commission<sup>422</sup> ». Les matériaux commercialisés les plus courants sont à base de zéolithes A, Beta, Modernite, ZSM5, X et Y.

Par leur structure et composition chimique particulières, les zéolites sont généralement considérées comme des « microréacteurs catalytiques » dont les principales propriétés sont<sup>423</sup> :

- Surface spécifique élevée.
- Système poreux des dimensions moléculaires.
- Capacité d'adsorption élevée.
- Stéréo-sélectivité.

Dans ce manuscrit, nous bornerons notre étude à une présentation succincte de la structure et propriétés d'une zéolite à taille de pores intermédiaire amplement utilisée dans l'industrie: la zéolite ZSM5 de structure MFI.

Figure 111: Exemple des structures de quatre types de zéolites (dans un ordre descendant : faujasite ou zéolites X, Y ; zéolite ZSM-12 ; zéolite ZSM-5 ou silicate 1 ; zéolite Theta-1 ou ZSM-22) et ses systèmes microporeux avec dimensions (adapté de<sup>424</sup>).



### La zéolite « ZSM5 »

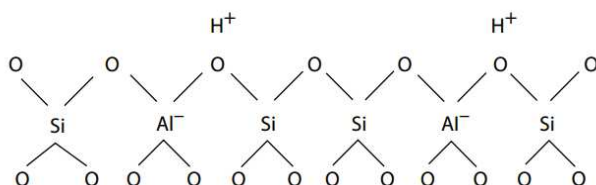
La zéolite ZSM-5 « zéolite socony mobil 5 » a été synthétisée en 1972 par Argauer et Landot<sup>425</sup> et utilisée, en première, par Mobil dans le procédé MTG et MTO<sup>426-428</sup>. Il s'agit d'une zéolite de taille de pores intermédiaire (diamètre libre de 0,45 à 0,6 nm) dont la structure tridimensionnelle de type MFI est constituée d'un réseau des canaux entrecroisés de diamètre similaire (voir Figure 111). Aujourd'hui, la zéolite ZSM5 est amplement utilisée seule, ou en mélange dans des formulations de certains catalyseurs, p.ex. : Des formulations de catalyseur FCC, dans des nombreuses opérations industrielles de raffinage et de pétrochimie.

La zéolite ZSM5 est un catalyseur stéréo-sélectif capable de discriminer des réactants et des produits par taille et forme à condition que ces molécules présentent des valeurs de diffusivité différentes à travers des pores<sup>423</sup>. En outre, l'appartition de coke dans la porosité de cette zéolite est limitée par des contraintes stériques à la formation de certaines molécules intermédiaires précurseuses du coke<sup>429</sup>.

#### Caractéristiques acido-basiques de la zéolite ZSM5

Par la nature chimique des sites acides (généralement protonique), leur concentration (densité et distribution) et leur force, la zéolite ZSM5 est un matériaux amplement utilisé pour la catalyse acide<sup>430</sup>. En résumé, des sites acides de Brönsted sont générés par substitution des cations  $\text{Si}^{4+}$  par des autres cations, p.ex., le cation  $\text{Al}^{3+}$  trivalent. Cette substitution produit une charge négative dans la charpente qui est compensée par un proton (Figure 112).

Figure 112: Exemple des sites acides de Brönsted<sup>431</sup>.



Les propriétés acido-basiques des zéolites sont déterminées par divers facteurs, tels que : la méthode de préparation, la température de déshydratation, la valeur du rapport Si/Al et la distribution des atomes substituants<sup>430,432</sup>. Concernant la valeur du rapport Si/Al, il a été démontré pour la zéolite ZSM5 que l'incrément de la valeur du rapport Si/Al produit une diminution de l'acidité de surface de ce catalyseur<sup>293,369,433</sup>.

Enfin, notons que la détermination de l'acidité absolue et de la force des sites acides est un sujet complexe que demande l'utilisation de plusieurs techniques analytiques complémentaires en parallèle.

## ANNEXE 4 : synthèse des études sur le traitement catalytique des vapeurs de PF à échelle pilote et industrielle.

biomasse	catalyseur	Système / conditions opératoires	Analyse catalyseur, bio-huile	Rendement liquide /organique	Observations / conclusions	référence
Hybrid poplar wood	Kaolin matrix and two commercial FCC catalyst with high and low Y-zeolite content	150g/h Bech scale FBR, Tpyro=Tcat=465°C, WHSV=1.5(1/h)	<b>bmass:</b> CHON; <b>Liquids:</b> pH, Dens, visc-stability, H2O, FTIR and 13C-NMR, <b>cat:</b> TPD-N2, CHON, TGA; <b>Gas:</b> GC	Total liquid yield 40-45% of which 20-25% correspond to aqueous fraction and 15-25% to organic rich fraction.	FCC catalyst produced the lowest organic fraction and the higher water and char/coke yields. Zeolite content in FCC formulation was observed to play a major role in determining the catalytic activity, in particular of: coke formation. Removal of oxygenates improves aging behaviour.	<b>Mante 2011</b> <sup>434</sup>
Lignocel HBS (beech wood)	<b>ZSM5 catalyst</b> dilute with Silica-Alumina and promoted with 5%Co via wet impregnation, dp_moy=90µm	<b>Drop fall lab scale reactor (C/B=0.4) + pilot scale (CFB) with continuous cat regeneration</b>	<b>bmass:</b> CHON, Ext-holo-lignine, ash, ICP-AES; <b>Liquids:</b> H2O, GCMS, <b>cat:</b> TPD-N2, ICP-AES, X-Ray, HRTEM, TDP-pyridine+FT-IR; <b>Gas:</b> GC	Total liquid yield 40-50% of which 20-25% correspond to aqueous fraction and 15-25% to organic rich fraction.	Organic fractions contain 9-15% O2. Co-promoted catalyst increased CO2 production. Authors observed three deactivation mechanisms: (a) reversible coking, (b) irreversible partial zeolite framework dealumination, (c) irreversible poisoning by accumulative ash deposition.	<b>Iliopoulou 2014</b> <sup>435</sup>
pine sawdust <3,15mm	<b>HZSM5 powder</b> (Si/Al=50), 50% binder, dp_moy=74µm, bulk density=0,78g/cm3, specific surface=235m2/g	VTT 20kg/h PDU ( <b>circulating fluid bed reactor</b> ), 94kg cat, C/B=7:1; Tpyro=Tcat=520°C; Treg=650-670°C	<b>Liq:</b> H2O, CHON, HHV, Solids, Dens, Visc, TAN; µ-Cresidu, Ash, aqueous phase TOC, solv- fract, GC-MS-FID, <b>Gas:</b> GC, <b>Cat:</b> SEM, TPD-N2	Bio-oil was collected in two phases: an oily dry phase (9-11% H2O) and a water phase (60-70% H2O)	Linear relation between metal content (K, Ca, P, Mg) of the catalyst and its acidity; authors observed a structural degradation of the zeolite after the experiment but also they denoted a certain level of intrinsic thermal instability.	<b>Paasikallio 2014</b> <sup>436</sup>
hybrid poplar, pine, pinyon-juniper, switchgrass, <b>corn stover</b> , pine bark; <2mm	<b>HZSM5 zeolite</b> ; (Si/Al=?), grinded and sieved to 250-400µm; measures surface area=325m2/g	<b>Py-GC/MS (C/B=10) + 2kg/h FluidBR+FHT (C/B= 0.3)</b> , HGF(Tfilt=400°C), Tcat=475-500°C. T_first cond. stage= 175°C T_second cond. stage=25°C	<b>bmass:</b> CHON, TGA-FTIR; <b>Liquids:</b> pH, visc-stability, H2O, FTIR and 13C-NMR, <b>cat:</b> TPD-N2; <b>Gas:</b> GC	Total liquid yield 34-42% of which ~30% correspond to aqueous fraction and 5-10% to organic rich fraction.	Pyrolysis gases were recycled in the Pilot scale unit. Staged condensation system. Py-GCMS result indicated that conifers are better feedstock for the production of hydrocarbon rich bio-crude oils. Pilot plant boils characterization confirms that residual oxygen species and nitrogenous compounds impact negatively fuel properties of upgraded bio-oil.	<b>Mante 2014</b> <sup>437</sup>
pine sawdust <6mm	Alumina based catalyst. BET=114m2/g, dp_moy=70µm	57 kg/h FBR(riser + regenerator), Tpyro=500°C, Treg=600-700°C, C/B=10	<b>bmass:</b> CHON, proxA. <b>Liquids:</b> pH, visc-stability, H2O, FTIR and 13C-NMR, <b>cat:</b> TPD-N2; <b>Gas:</b> GC	Carbon balance: 10% organic liquid, 18% aqueous liquid.	Carbon loss significantly high due to the utilization of water as quenching agent. Combined bio-cure contains 24% Oxygen. Necessary process parameter optimisation.	<b>Dayton 2015</b> <sup>438</sup>
lobolly pine	γ-Al2O3, BET=114m2/g, dp_moy=70µm	<b>450g/h CFB lab scale reactor</b> , WHSV=0,31-0,44 (h-1) + <b>1T/day FBCR pilot-scale</b> WHSV= 0,33(h-1)	<b>bmass:</b> CHON, TGA-FTIR; <b>Liquids:</b> pH, visc-stability, H2O, FTIR and 13C-NMR, <b>cat:</b> TPD-N2; <b>Gas:</b> GC	Average pilot scale yield: 10% organic fraction, 30% aqueous fraction	Carbon loss significantly high due to the utilization of water as quenching agent. Mild Lewis acidity of Gamma-alumina promotes cracking and defunctionalisation.	<b>Mante 2018</b> <sup>439</sup>

## ANNEXE 5 : spécifications des méthodes analytiques par chromatographie gazeuse et propriétés des molécules étalonnées dans la méthode GC/MS

Tableau 59 : Conditions et spécifications des méthodes d'injection en GC/MS

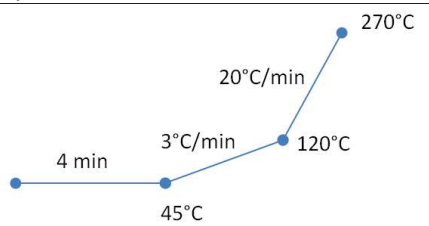
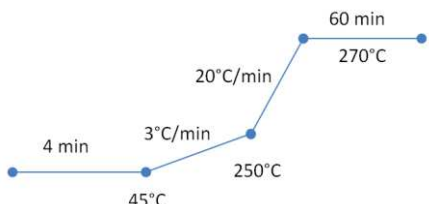
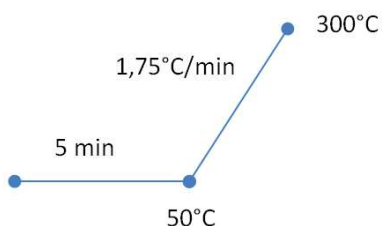






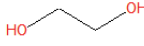
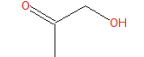
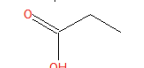




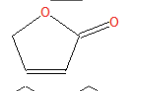
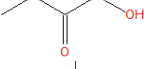



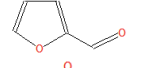
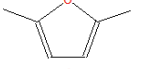

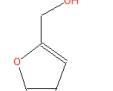
Chromatographe en phase gazeuse	Agilent 6890
Colonne capillaire	Agilent DB1701, 60m*0,25mm*0,25µm 14%cyanopropyl-phenyl 86%PDMS
Détecteur	Spectromètre de masse Agilent 5975
Logiciel de contrôle	MSD chemstation
Température d'injection	250°C
Gaz vecteur	He, 1,9mL.min <sup>-1</sup>
Mode et énergie d'ionisation	Impact électronique, 70eV
Température de la source d'ion	230°C
Température ligne transfert	270°C
Température du quadripôle	150°C
Volume d'injection	1µL
Mode Split : split ratio injecteur = 1:10	
Mode splitless : sans fractionnement	

Tableau 60 : Conditions et spécifications des méthodes d'injection en GCxGC.

Chromatographe en phase gazeuse	Agilent 6890N + cryogenic system ZOEX
1 <sup>ère</sup> Colonne capillaire (polarité intermédiaire)	VF1701-MS, 30m x 0,25mm x 0,25µm
2 <sup>ème</sup> Colonne capillaire (apolaire)	DB1, 1,5m x 0,18mm x 0,25µm
Détecteur	Spectromètre de masse Agilent 5975
Logiciel de contrôle	Agilent chemstation-mass
Période de modulation	11,63 s
Modulateur	Silice fondue, Di=0,25, L=1m
Gaz vecteur	He
Logiciel Identification	NIST 2014
Programme four	

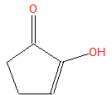



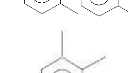


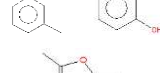




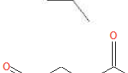


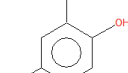
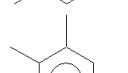

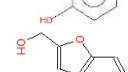

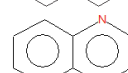

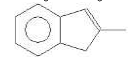
# ANNEXES

**Tableau 61 : Liste de molécules identifiées et quantifiées par la méthode GC/MS.**

CAS	formule	molécule	Mw (g/mol)	T <sub>ebullition</sub> (°C)	Temps de rétention (min)	structure
50-00-0	CH <sub>2</sub> O	Formaldéhyde	30	-20	3,4	
67-56-1	CH <sub>4</sub> O	Méthanol	32	64	3,8	
75-07-0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acétaldéhyde	44	20	3,6	
64-18-6	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acide formique	46	101	7,0	
64-29-7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acide acétique	60	118	8,5	
141-46-8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Glycol aldéhyde	60	131	7,3	
107-21-1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ethylène glycol	62	197	14,6	
116-09-6	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1-hydroxy-2-propanone	74	145	10,0	
79-09-4	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Acide propénoïque	74	141	14,0	
71-43-2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzène	78,1	80	6,6	
110-86-1	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	79	115	11,3	
930-30-0	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-cyclopenten-1-one	82	136	17,8	
120-92-3	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	Cyclopentanone	84	130	14,3	
497-23-4	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2(5H) furanone	84	203	26,4	
5077-67-8	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1-hydroxy-2-butanone	88,1	159	14,8	
108-88-3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluène	92,1	110	10,2	
109-06-8	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	2-méthylpyridine	93,1	129	14,1	
108-95-2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phénol	94	182	30,4	
98-01-1	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Furfural	96	161	17,8	
625-86-5	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-diméthylfuran	96,1	94	7,8	
2758-18-1	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	96,1	157	25,8	
98-00-0	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2-furanmethanol	98	174	20,3	




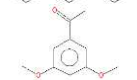
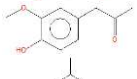
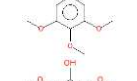
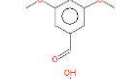
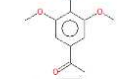










# ANNEXES

10493-98-8	C5H6O2	2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	98	254	23,7	
563-74-3	C8H6	Phenylethyne	102,1	143	16,8	
100-42-5	C8H8	Styrène	104,1	146	17,1	
100-41-4	C8H10	Ethylbenzene	106,1	136	14,6	
108-38-3 ET 106-42-3	C8H10	(m+p)-xylène	106,1	138	15,0	
95-47-6	C8H10	o-xylène	106,1	144	16,5	
95-48-7	C7H8O	2-methylphenol	108,1	191	32,7	
108-39-4 ET 106-44-5	C7H8O	(3+4)-methylphenol	108,1	202	34,5	
620-02-0	C6H6O2	5-methyl-2-furancarboxaldehyde	110	187	25,0	
120-80-9	C6H6O2	catéchol	110	245	44,7	
123-31-9	C6H6O2	Hydroquinone	110	285	49,0	
765-70-8	C6H8O2	3-methyl-1,2-cyclopentanedione	112,1	103	28,7	
592-20-1	C5H8O3	1-acetyloxy-2-propanone	116,1	171	20,7	
95-13-6	C9H8	Indène	116,1	180	25,7	
271-89-6	C8H6O	Benzofuran	118	174	23,6	
105-67-9	C8H10O	2,4-dimethylphenol	122,1	211	36,5	
95-65-8	C8H10O	3,4-dimethylphenol	122,1	227	39,5	
90-05-1	C7H8O2	2-methoxyphenol	124,1	205	31,0	
67-47-0	C6H6O3	5-hydroxymethylfuraldehyde	126	115	44,0	
91-20-3	C10H8	Naphtalène	128,1	218	33,6	
91-22-5	C9H7N	Quinoline	129,1	237	37,7	
119-65-3	C9H7N	Isoquinoline	129,1	243	39,0	
2177-47-1	C10H10	2-methylindene	130,1	208	31,5	

# ANNEXES

7785-70-8	C10H16	1-R- $\alpha$ -pinene	136,1		16,5	
93-51-6	C8H10O2	2-methoxy-4-methylphenol	138,1	221	35,8	
90-12-0	C11H10	1-methylnaphthalene	142,1	244	38,7	
91-57-6	C11H10	2-methylnaphthalene	142,1	241	39,5	
	C6H8O4	LAC	144	341	39,6	
4451-30-3	C6H8O4	DGP	144		41,3	
90-15-3	C10H8O	1-naphthalenol	144,1	288	54,6	
135-19-3	C10H8O	2-naphthalenol	144,1	285	55,4	
7786-61-0	C9H10O2	2-methoxy-4-vinylphenol	150,1	224	42,1	
121-33-5	C8H8O3	vanillin	152	282	48,5	
4812-20-8	C9H12O2	2-isopropoxyphenol	152,1	219	34,5	
2785-89-9	C9H12O2	4-ethyl-2-methoxyphenol	152,1	236	39,6	
208-96-8	C12H8	Acénaphtylène	152,1	280	46,5	
01-10-1	C8H10O3	2,6-dimethoxyphenol	154,1	261	44,4	
83-32-9	C12H10	Acenaphthene	154,1	279	47,1	
498-07-7	C6H10O5	Levoglucosan	162,1	383	57,4	
97-53-0	C10H12O2	Eugénol	164,1	253	43,1	
97-54-1	C10H12O2	Iso eugénol	164,1	266	47,6	
498-02-2	C9H10O3	Apocynin	166	290	51,8	
86-73-7	C13H10	Fluorene	166,1	295	51,4	
85-01-8	C15H10	Phénanthrène	178,1	340	59,5	

# ANNEXES

120-12-7	C14H10	Anthracène	178,1	340	59,8	
39151-19-4	C10H12O3	3,5-dimethoxy-acetophenone	180	290	51,8	
2503-46-0	C10H12O3	guaiacylacetone	180	305	53,7	
6443-69-2	C10H14O3	1,2,3-trimethoxy-5-methyl-benzene	182	284	44,7	
134-96-3	C9H10O4	syringaldehyde	182	192 (19kPa)	59,2	
2478-38-8	C10H12O4	acetosyringone	196	335	62,5	
206-44-0	C16H10	Fluoranthene	202,1	384	69,3	
129-00-0	C16H10	Pyrène	202,1	393	70,9	
56-55-3	C18H12	Benzo(a)anthracène	228,1	438	79,6	
218-01-9	C18H12	Chrysene	228,1	448	79,9	
205-99-2	C20H12	Benzo(b)fluoranthene	252,1	467	90,8	
207-08-9	C20H12	Benzo(k)fluoranthene	252,1	480	91,2	
50-32-8	C20H12	Benzo(a)pyrène	252,1	495	95,1	
191-24-2	C22H12	Benzo(g,h,i)perylene	276,1	500	119,0	
193-39-5	C22H12	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	276,1	497	125,6	
215-58-7	C22H14	Dibenzo(a,h)anthracène	278,1	524	120,7	

## ANNEXE 6 : Caractérisation des bio-huiles par SEC-MALS

Tableau 62 : Eléments constituant de la chaîne SEC-MALS et conditions analytiques.

colonne	SDV poly-styrène-divinyl benzène de 30mm x 8mm et 5µm de diamètre du pore. Gamme de masses allant de 100 à 60 000 g/mol
Détecteur et refractomètre WYATT	Détecteur MALS : DAWN HELEOS II Détecteur DRI : Optilab rex
éléments de la chaîne SHIMADZU	pompe LC 20 AD, Passeur automatique : SIL 20A HT, Four : CTO 20A
Logiciel de contrôle	ASTRA
pompe	SHIMADZU
Conditions analytiques	Volume injection : 50µL (valeur maximum pour ce type de colonne) Débit : 0.65 mL/min Temps d'analyse : 41 min T° four : 45°C Longueur d'onde : 633 nm

### Méthode de calcul de la masse molaire absolue et rayon de giration par MALS

La relation entre l'intensité de la lumière diffusée ( $I_\theta$ ) et la masse molaire en poids ( $M_w$ ) du système diffusant est donnée par l'équation 19.

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left[ 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \langle R_g^2 \rangle_z \right] + 2A_2c \quad \text{Equation 19}$$

Avec K : la constante de normation (équation X), c : la concentration du soluté (g/ml),  $\Delta R_\theta$  : l'excès du rapport de Rayleigh ( $\Delta R_\theta \propto I_\theta / I_0$ ),  $M_w$ , masse molaire moyenne en poids,  $n_0$  : indice de réfraction du solvant,  $\lambda_0$  : longueur d'onde incidente (nm),  $\theta$  : angle diffusé,  $\langle R_g^2 \rangle_z$  : rayon de giration moyen,  $N_A$  : nombre d'Avogadro,  $dn/dc$  : l'incrément de l'indice de réfraction.

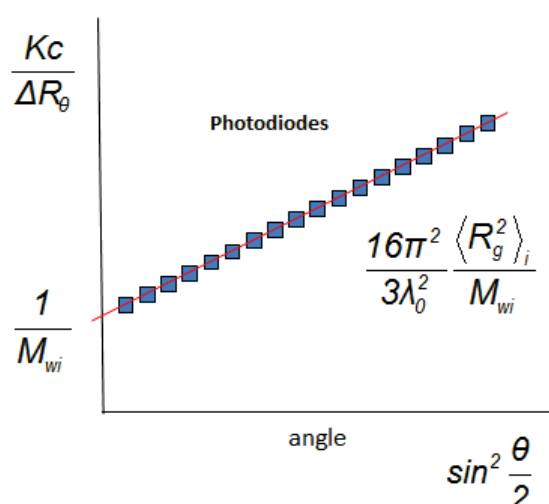
$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} (dn/dc)^2 \quad \text{Equation 20}$$

Sous l'hypothèse d'une distribution des molécules éluées à une tranche (i) mono disperse ou très étroite et la concentration quasi-nulle, l'équation 19 peut être écrite selon l'équation 21.

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_{\theta,i}} = \frac{1}{M_{w,i}} \left[ 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \langle R_g^2 \rangle_{z,i} \right] \quad \text{Equation 21}$$

L'équation 22 peut être linéarisée selon l'équation d'une droite simple. Considérant la valeur d'intensité mesurées pour chaque photodiode pour une tranche « i », il est possible de construire une droite dont la valeur d'ordonnée à l'origine permet de déterminer la masse molaire.

Intensité diffusion

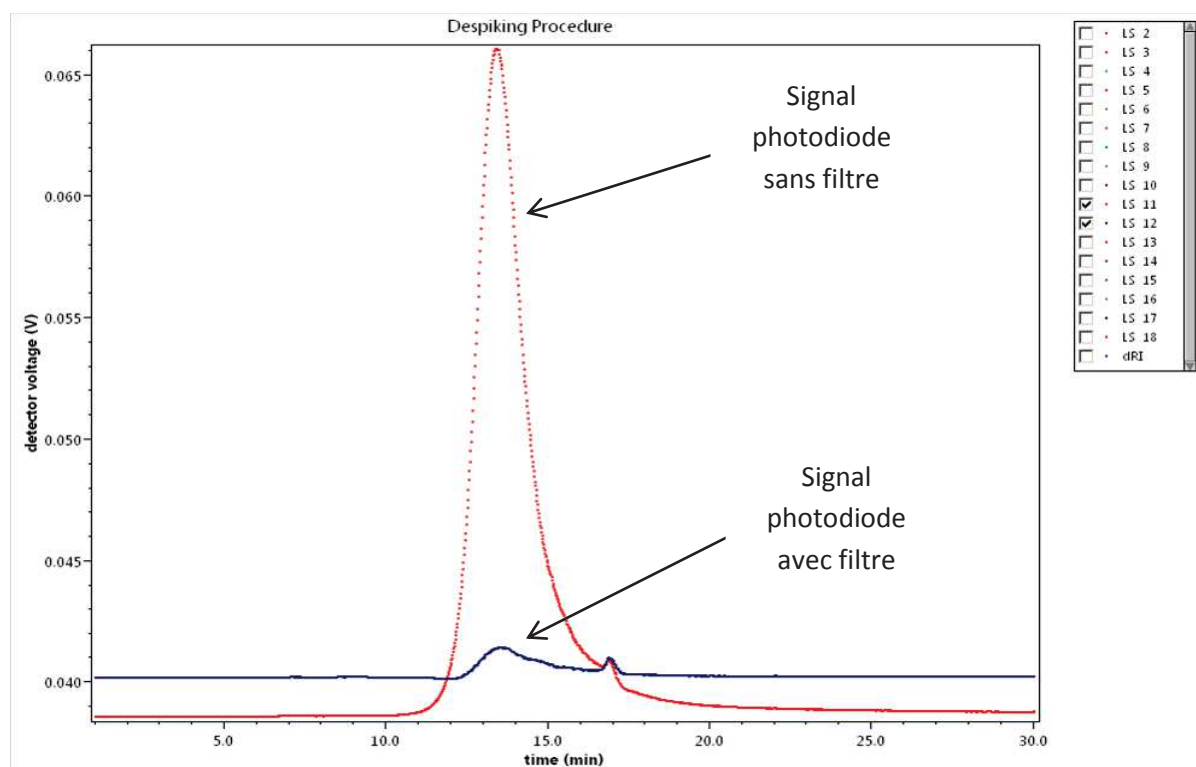


$$y = b + a.x$$

$$\frac{K.c}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} \frac{R_g^2}{M_w} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

### Caractérisation de la fluorescence de la fraction oligomère des bio-huiles

Le détecteur MALS est équipé avec un laser d'une longueur d'onde de 658nm. Si la macromolécule d'intérêt contient un fluophore qui absorbe de l'énergie à cette longueur d'onde, la lumière qui est détecté par les photodiodes correspond à la somme des photons issus de la diffusion de Rayleigh plus les photons issus de la fluorescence.



Protocole de précipitation de la LP de d'une bio-huile et d'une fraction organique obtenue par condensation étagée

La lignine pyrolytique est la fraction des huiles insoluble dans l'eau. L'échantillon d'HP est ajouté goutte à goutte dans l'eau, sous forte agitation entraînant la précipitation de la LP. La solution est ensuite filtrée. Le solide récupéré sur le(s) filtre(s) est ensuite séché dans un dessiccateur.

L'huile se gardant au frigidaire, pour garantir un échantillonnage homogène de l'huile de pyrolyse, il est nécessaire de la laisser revenir à température ambiante avant de la manipuler. Il est aussi nécessaire de l'homogénéiser avec agitation.

Déroulement de la manipulation :

1. Verser 500ml d'eau déminéralisée dans un bécher
2. Fixer l'Ultra-Turax sur le support de façon à ce que son extrémité soit plongée dans l'eau à environ 1-2cm au-dessus du fond du bécher
3. Peser la seringue de 5ml vide (tare), prélever ensuite environ 5g d'huile et repeser précisément la seringue.
4. Agiter vivement (9000 tours par minute pendant l'ajout de l'échantillon)
5. Ajouter goutte à goutte l'échantillon en attendant pour chaque goutte sa dissolution (environ 1 goutte toutes les 2 secondes)
6. Peser la masse de la seringue après ajout et en déduire la masse d'huile introduite
7. Laisser sous agitation (7000 tours par minute) pendant 15 minutes
8. Bien fixer la fiole à vide à un support
9. Déposer la membrane dans le système de filtration en plaçant la partie rugueuse de la membrane vers le haut
10. Filtrer la solution à l'aide d'une trompe à eau puis laisser sécher 5 minutes chaque filtre sur le système de filtration (changer le filtre si la filtration commence à être difficile)
11. Placer les filtre dans une coupelle sèche pour les placer ensuite au dessiccateur, sous vide, pendant 30h

**Calcul du rendement :**

$$\text{Rendement en LP} = \frac{\text{Masse de LP obtenu}}{\text{Masse huile introduite}} \times 100 \quad \text{Equation 22}$$

Le rendement en pertes est défini par la masse de produit qui est resté collé à la verrerie utilisée. Cette valeur a été déterminée par différence de masse.

### Détermination du $dn/dc$

Le solvant utilisé pour la préparation d'échantillons est le THF, traité préalablement pour éviter toute polymérisation (BHT 250mg pour 1L de THF), puis filtre sous vide (0,1 $\mu$ m).

Trois solutions mères (M1=LP, M2=FO, M3=HP) ont été préparées pour effectuer par la suite les gammes d'étalonnages à une concentration de 3mg par 1ml d'échantillon. Pour la préparation de M1, la LP a été re-solubilisée à partir du papier de filtré utilise pour la précipitation de celle-ci. Notons que le rendement de re-solubilisation de la LP a été vérifié par pesage, résultant dans des valeurs satisfaisants. La concentration des solutions mères a été recalculée en retraçant la teneur en eau de l'échantillon. Les concentrations M1, M2 et M3 sont respectivement 2,6367 ; 2,7743 et 1,9955 mg/mL en base sèche.

Figure 113: Solution mères préparées pour la détermination de la valeur du  $dn/dc$ .



Les gammes d'étalonnage s'établissent à partir de dilutions des solutions mères. Le tableau X montre les valeurs de concentration utilisées. Les trois gammes d'étalonnages sont préparées de la même manière ainsi que trois fois consécutive afin de déterminer le  $dn/dc$  dans la même journée (T0), deux jours après (T0+2J) puis sept jours qui suivent sa préparation (T0+7J). Ces solutions sont placées au bain marie à 30°C pour étudier le phénomène des éventuels effets solvant-polymère.

Tableau 63 : Gamme d'étalonnages des solutions préparées à partir de trois solutions mères pour la construction du droit d'étalonnage.

M1, M2, M3	Volume solution mère (mL)	Volume solvant (mL)	Volume total (mL)	Concentration (ppm)
100%	10	0	10	3
80%	8	2	10	2.4
60%	6	4	10	1.8
40%	4	6	10	1.2
20%	2	8	10	0.6
0%	0	10	10	0



Tableau 64 : Résultat de l'étude menée pour la détermination de la valeur du paramètre (dn/dc) et son évolution au cours du temps. Les valeurs du paramètre (dn/dc) sont exprimées en mL/g.

	T0 + 2h		T0 + 3J		T0 + 7J	
	Dn/dc	Ecart-type	Dn/dc	Ecart-type	Dn/dc	Ecart-type
<b>M1</b>	0,1841	0,0037	0,1884	0,0013	0,7576	0,0017
<b>M2</b>	0,1253	0,0016	0,1241	0,0008	0,1252	0,0025
<b>M3</b>	0,0553	0,0010	0,0524	0,0010	0,0484	0,0025

Figure 114: Chromatogrammes LS (continu) et DRI (pointille) obtenus pour l'échantillon de LP (bleu) et FO (rouge). La ligne discontinue (jeune) délimite l'intervalle d'intégration

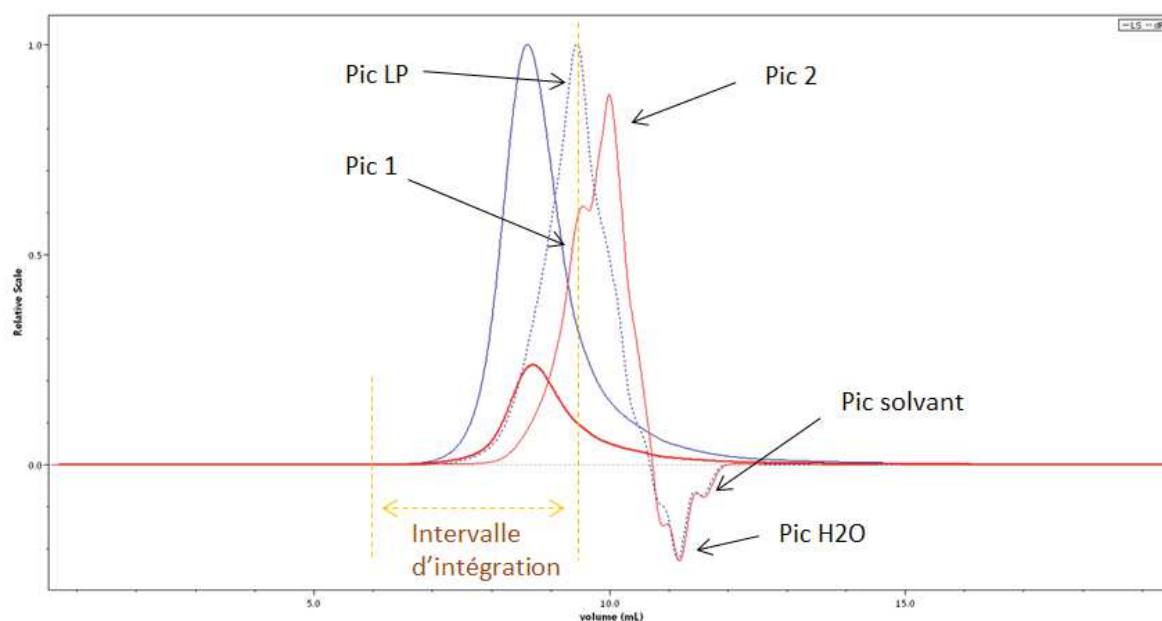


Figure 115: Définitions et méthode de calcul du taux de recouvrement.

définition	nomenclature	unités
Volume d'injection	$V_{inj}$	mL
Masse échantillon mise en solution	$M_{ech,brute}$	mg
Volume de solvant ajouté (THF+BHT)	$V_{THF}$	mL
Concentration (base humide)	$C_{th} = M_{ech,brute} / V_{THF}$	mg/mL
Masse théorique injectée	$M_{th} = C_{th} * V_{inj}$	µg
Masse calculée par le logiciel pour un intervalle déterminé	$M_{ASTRA,i}$	µg
Taux de recouvrement pour un intervalle déterminé	$R = M_{ASTRA,i} / M_{th}$	%

## ANNEXE 7 : test perméabilité et protocole de régénération des chandelles filtrantes

### 1) Détermination de la perméabilité d'une chandelle filtrante

Un test simple évaluation de la perméabilité du filtre a été conduit de forme systématique avant le lancement de tous les tests de FHT à échelle pilote et laboratoire. Le test a consisté dans la mesure de l'incrément de la perte de charge à travers du FHT en réponse à un incrément progressive du débit de gaz vecteur (N<sub>2</sub>, 25°C), jusqu'à une valeur légèrement supérieure à la valeur du débit nominale.

Dans ce paragraphe nous présentons les équations utilisées pour la détermination de la valeur de perméabilité pour une chandelle filtrante.

L'équation d'Ergun permet de décrire l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux incompressible. Avec  $dp/dz$  le gradient de pression dans la direction de l'écoulement ;  $U$ , la vitesse de filtration (défini comme le débit volumétrique sur la surface externe du filtre) ;  $\mu$ , viscosité du fluide ;  $\rho$ , la densité du fluide ;  $\epsilon$ , la porosité du milieu ;  $d$ , le diamètre moyen et  $\phi$ , la sphéricité des particules individuelles.

$$-\frac{dp}{dz} = k_1 \mu U + k_2 \rho U^2 \quad \text{Eq.23}$$

$$k_1 = \frac{150(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3 (\phi d)^2} \quad \text{Eq.24}$$

$$k_2 = \frac{1,75(1 - \epsilon)}{\epsilon^3 (\phi d)} \quad \text{Eq.25}$$

Dans les systèmes de FHT (avec  $Re \ll 1$  pour l'écoulement du gaz à travers du support), l'équation d'Ergun peut être simplifiée par omission du deuxième terme résultant en la loi de Darcy.

$$-\frac{dp}{dz} = k_1 \mu U \quad \text{Eq. 26}$$

En considérant un élément de surface plane, l'équation 26 peut être simplifiée selon :

$$\Delta P = k_1 * \mu * U * L \quad \text{Eq. 27}$$

Avec  $k$ , la résistance spécifique du milieu (support ou gâteau),  $\mu$ , la viscosité du gaz,  $u$ , la vitesse superficiel du gaz et,  $L$ , l'épaisseur du milieu (support ou gâteau). La perméabilité,  $b$ , est définie la inverse de la résistance spécifique.

$$b = \frac{1}{k} \quad \text{Eq. 28}$$

La perte de charge mesurée à travers du FHT peut être décomposée en deux termes : la perte de charge générée par le support du FHT et, la perte de charge générée par la accumulation du char-FHT.

$$\Delta P = \Delta P_{support} + \Delta P_{char} \quad \text{Eq.29}$$

Etant donné que les mesures de perte de charge ont été effectuées sur les chandelles vierges, après régénération ou après l'élimination de la couche de charbon, l'équation 29 peut être simplifiée selon :

$$\Delta P = \Delta P_{support} \quad \text{Eq.30}$$

La substitution avec l'équation 27 permet de calculer la perméabilité à l'air et à température ambiante pour chaque chandelle. Ainsi, nous avons déterminé une valeur de perméabilité pour les chandelles filtrantes utilisées dans notre étude à échelle pilote et micro pilote égale à :

$$b = 1.04E^{-12} \left(\frac{1}{m^2}\right)$$

Cette valeur est en ligne avec des valeurs de perméabilité typiquement signalées dans la littérature<sup>361,440</sup> pour une chandelle filtrante céramique qui est dans l'ordre de  $10^{-12}$  ( $1.m^{-2}$ ).

## 2) Protocole de régénération « in-situ » d'une chandelle filtrante.

Un protocole de régénération des FHT a été mis en place à échelle laboratoire et pilote. Les chandelles filtrantes ont été régénérées in-situ dans les dispositifs de PF. A titre d'exemple, dans ce paragraphe nous détaillons la configuration et le protocole utilisés pour la régénération d'un filtre à échelle laboratoire.

Après élimination de la couche de char-FHT avec un pinceau, le filtre a été remplacé dans l'unité de FHT et régénéré thermiquement suivant un programme contrôlée d'apport d'oxygène. Un schéma simplifié de la configuration de l'unité de FHT utilisée lors des traitements de régénération a été déjà exposé dans la Figure 31. Plusieurs thermocouples ont permis de suivre l'évolution de la température au cours de la régénération. Ces thermocouples correspondent avec :

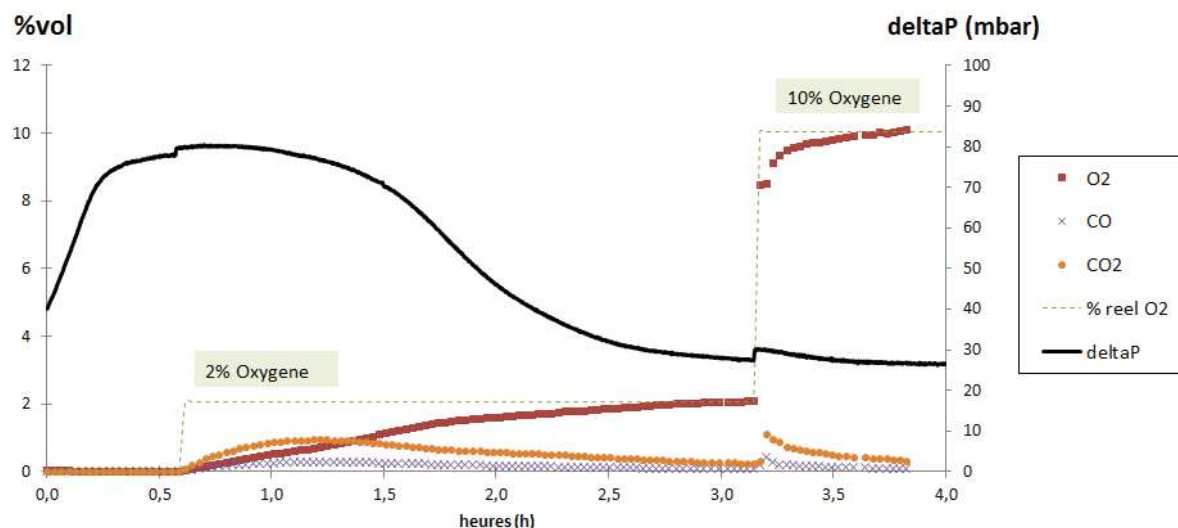
- T1 : température à l'entrée de l'unité de FHT.
- T2 : température à 0,5 cm de la surface externe du filtre, extrême inférieur.
- T3 : température à 0,5 cm de la surface externe du filtre, extrême supérieur.
- T4 : température dans espace creuse de l'intérieur du filtre, hauteur intermédiaire.
- P1 et P2 : capteur de pression.

Le contrôle de l'apport de l'oxygène a été assuré par un deuxième débitmètre. Le débit d'Oxygène (>99% pureté) a été incorporé au flux principale d'azote (fixé à  $2Nm^3/h$ ) avant la zone de préchauffage du réacteur. Afin de limiter l'augmentation brusque de la température produite par la combustion incontrôlée de la couche carboneuse, l'apport de dioxygène a été effectué dans deux phases :

- Un premier palier résultant en une concentration finale de dioxygène de 2%(vol).
- Un deuxième palier à une concentration finale de 10%(vol).

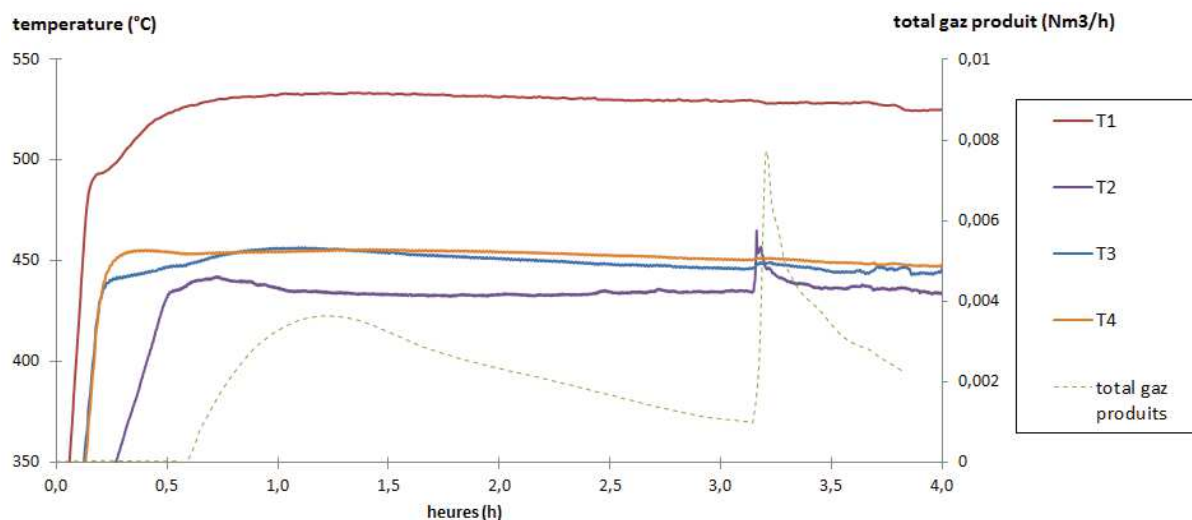
La Figure 116 illustre l'évolution de la perte de charge et la concentration d'O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et CO au cours du test de régénération. Ces résultats indiquent une diminution progressive de la perte de charge comme conséquence de la combustion de la couche carbonieuse formée sur la surface externe de la membrane.

Figure 116: Evolution de la perte de char et les concentrations de gaz au cours de la régénération.



La Figure 117 illustre les valeurs de température au cours du traitement de régénération. Comme attendu, le combustion progressive de la couche carbonieuse a permis de diminuer notablement les augmentations brusques de la température sur la surface de la chandelle.

Figure 117: Evolution des températures à l'intérieur de l'unité de FHT au cours de la régénération



## ANNEXE 8 : Tests de référence et étude des réactions secondaires des vapeurs de PF sur un lit $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cette section détaille les résultats d'une étude menée avec un double objectif :

- Déterminer les valeurs des rendements des produits de pyrolyse et la composition de la bio huile (H<sub>2</sub>O, GC/MS, SEC-MALS) pour des tests de référence non-catalytiques à deux températures 460°C et 500°C.
- Evaluer les effets des réactions hétérogènes « non-catalytiques » produites lors du passage des vapeurs de PF à travers un lit de pellets d'un matériau inerte ; l'alumine en phase alpha ou  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le Tableau 65 détaillé la nomenclature et les conditions opératoires de quatre tests menés dans cette étude. L'incertitude expérimentale a été déterminée à partir de trois test dans des conditions identiques à celles utilisées dans « vide-460 ».

**Tableau 65 : Nomenclature et conditions opératoires utilisées dans cette section.**

Référence test	Vide-460	i-460	Vide-500	i-500
Débit Biomasse (kg/h)	0,1			
Quantité biomasse (g)	100			
T <sub>réacteur catalyse</sub> (°C)	460 ± 10		500 ± 10	
Masse des pellets de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	63,8	-	63,8
T <sub>vapeurs dans le Réacteur catalytique</sub> (s)	1,5	0,7	1,4	0,7

Les quatre tests s'organisent en deux séries: la première série menée avec le réacteur vide et la deuxième série menée avec le réacteur rempli de pellets de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Chaque série est constituée de deux tests qui correspondent aux deux températures étudiées : 460 et 500°C. Les deux tests de chaque série ont été enchainés suivant la méthodologie de « test en séquence » déjà décrite (chapitre II, section 2.2.1). En résumé, une fois le premier test de la série terminé, nous avons modifié la température du réacteur catalytique, rechargé le réservoir de biomasse et récupéré les bio-huiles. Après avoir atteint la température de consigne du réacteur catalytique nous avons relancé le deuxième test.

Pour la deuxième série (tests i-460 et i-500) nous avons distribué 63g des pellets de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre les trois paniers du réacteur catalytique. A différence des autres phases de l'alumine, la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un matériau de faible porosité. La mesure de la surface spécifique des pellets de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a pas pu être effectuée car celle-ci a résulté inférieure à la limite de quantification de l'appareil. La forme des pellets de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (avec des valeurs du rapport L/D plutôt proches à l'unité) a produit une haute densité de chargement du réacteur catalytique et ainsi, une faible porosité extra-particulaire du garnissage. Ceci explique l'écart entre les valeurs du temps de séjours du réacteur catalytique vide par rapport au réacteur rempli de pellets de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sous l'hypothèse que le volume et la porosité du lit de catalyseur n'évoluent pas pendant un test, il est possible de terminer le temps de séjours des gaz dans le réacteur catalytique à partir de la porosité du lit et le temps de séjours des vapeurs dans le réacteur vide selon l'équation 31.

$$\tau_{\text{reacteur+catalyseur}} = \tau_{\text{reacteur vide}} * \varepsilon_{\text{lit-catalyseur}} \quad \text{Equation 31}$$

Avec la porosité du lit,  $\varepsilon_{\text{lit-catalyseur}}$ , calculée à partir de l'équation 32. Les valeurs utilisées pour le calcul de la porosité du lit sont détaillées dans Tableau 66.

$$\varepsilon_{\text{lit-catalyseur}} = 1 - \frac{\rho_{\text{lit-catalyseur}}}{\rho_{\text{pellet-catalyseur}}} \quad \text{Equation 32}$$

Enfin, il est important de remarquer que le gradient thermique à travers du lit de pellets de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , calculé par différence entre la température à l'entrée et la température à la sortie du réacteur catalytique, n'a pas dépassé 20°C au cours des tests.

Tableau 66 : Calcul de la porosité du lit de catalyseur

$\rho_{\text{lit-HMFI90}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	0,426
$\rho_{\text{pellet-HMFI90}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	0,58
$\varepsilon_{\text{lit\_HMFI90}}$	0,27
$\rho_{\text{lit-Al}_2\text{O}_3} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	0,622
$\rho_{\text{pellet-Al}_2\text{O}_3} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	0,76
$\varepsilon_{\text{lit\_Al}_2\text{O}_3}$	0,18

## 1.1. Rendements de produits de pyrolyse

Les rendements des principaux produits de pyrolyse sont détaillés dans le Tableau 67. Les bilans de matière bouclent entre 95 et 100%. Etant donné que l'analyse en ligne des gaz n'a indiqué aucune tendance au cours des tests, nous limiterons l'analyse aux rendements calculés pour les différents gaz non-condensables.

Tout d'abord, la comparaison entre les rendements obtenus pour les tests vide-460 et vide-500 révèle des variations presque négligeables entre ces deux tests compte tenu de l'incertitude expérimentale. On remarque uniquement une légère augmentation de rendements en légers, CO et  $\text{CH}_4+\text{C}_2$ , avec la hausse en la température.

La comparaison des rendements obtenus pour le test i-460 par rapport au test vide-460 révèle une hausse du rendement en légers, probablement dû au craquage des molécules de faible masse molaire. La baisse de 18% du rendement en gaz pourrait être attribuée à la diminution du temps de séjours des vapeurs dans le réacteur catalytique. Néanmoins, ce résultat est à prendre avec précaution car la valeur du rendement organique n'a pas augmentée, ce qui serait une conséquence logique de la diminution du rendement en gaz.

La comparaison des rendements obtenus pour le test i-500 par rapport au test vide-500 révèle une diminution de notable du rendement organique et du rendement en  $\text{CO}_2$ . En revanche, les rendements en légers, eau et gaz augmentent de 14%, 6% et 7%, respectivement. Enfin, on observe une hausse pour les rendements de CO,  $\text{CH}_4+\text{C}_2$  et  $\text{H}_2$ .

## ANNEXES

Tableau 67 : Rendements (exprimes en % sur biomasse brute) des principaux produits de pyrolyse.

	Vide-460	i-460	Vide-500	i-500	Ecart-type
<i>Rendement produits %</i>					
<b>Organique</b>	39,6	39,7	38,7	32,3	± 0,4
<b>Eau</b>	22,3	21,8	19,2	20,4	± 0,8
<b>légers</b>	5,6	7,6	6,6	7,6	± 1,1
<b>Char</b>	14,4	13,7	14,7	13,1	± 0,5
<b>Gaz</b>	16,7	13,7	17,0	18,3	± 1,1
<b>Total</b>	98,7	97,3	96,2	92,6	± 1,2
<i>Rendement gaz %</i>					
<b>CO<sub>2</sub></b>	10,0	7,6	9,2	8,5	± 0,5
<b>CO</b>	5,8	5,0	6,5	8	± 0,5
<b>CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub></b>	1,0	1,0	1,2	1,7	± 0,1
<b>H<sub>2</sub></b>	0,04	0,04	0,04	0,06	± 0,01
<b>CO/CO<sub>2</sub></b>	0,6	0,7	0,7	0,9	

Le rendement en coke a été déterminé à partir du gain en masse du lit de pellets de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Etant donné que les deux tests : i-460 et i-500, ont été enchainés dans la même série, il n'a été pas possible de déterminer une valeur du rendement en coke pour chaque test. La valeur totale du rendement en coke et la composition élémentaire déterminée à partir d'un échantillon de pellets de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> récupéré du fond du premier panier sont détaillées dans Tableau 68.

Tableau 68 : Rendement en coke et composition élémentaire mesuré pour un échantillon de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le pourcentage en oxygène n'a pas été inclus. Le protocole suivi pour l'analyse élémentaire du coke est détaillé dans l'ANNEXE 9.

	Rendement coke %	Composition élémentaire	
		%C	%H
i-460 + i-500	1,3 ± 0,2	1,75	0,03

Ces résultats démontrent que, malgré la faible valeur de surface spécifique des pellets de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, du coke, principalement constitué de carbone, est produit par interaction des vapeurs de PF avec les pellets du matériau céramique (voir Figure 118).

Figure 118 : Capture des pellets d'alumine avant (gauche) et après son utilisation (droite).





## 1.2. Composition élémentaire des bio-huiles

La composition élémentaire des bio-huiles est détaillée dans le Tableau 69. Notons que pour les quatre tests, les bio-huiles récupérées ont présenté un aspect homogène et donc, aucun protocole de séparation n'a été utilisé. Globalement, ces résultats indiquent un impact limité du garnissage pour les deux températures. L'incertitude associée aux valeurs obtenues pour le test vide-500, nous empêchent d'en tirer aucune autre conclusion.

Tableau 69 : Composition élémentaire en % massique (sur sec).

Référence	%C	%H	%O	%N
Vide-460	56,4 ± 0,6	6,6 ± 0,02	36,9 ± 0,7	0,13 ± 0,01
i-460	58,4 ± 0,3	5,9 ± 0,4	35,6 ± 0,7	0,17 ± 0,01
Vide-500	51,5 ± 3,8	6,3 ± 0,8	41,9 ± 4,6	0,24 ± 0,01
i-500	58,5 ± 0,7	6,3 ± 0,05	35,0 ± 0,7	0,18 ± 0,03

## 1.3. Résultats GC/MS

L'impact de la température et du garnissage inerte sur les rendements des molécules quantifiées par GC/MS est illustré dans la Figure 119 et discuté dans les paragraphes suivants. L'incertitude expérimentale a été déterminée à partir des résultats GC/MS de trois test effectués dans des conditions identiques à celles utilisées dans le test vide-460.

Tout d'abord nous comparons les résultats du test vide-460 par rapport aux résultats du test vide-500. Afin de simplifier la discussion nous avons rassemblé dans le Tableau 70 les molécules qui affichent la même tendance par effet de l'augmentation de la température du réacteur de catalyse.

Tableau 70 : Impact de la température sur la fraction GC/MS des bio-huiles. En police gras les molécules dont rendement % est supérieur au 5% dans le test vide-460.

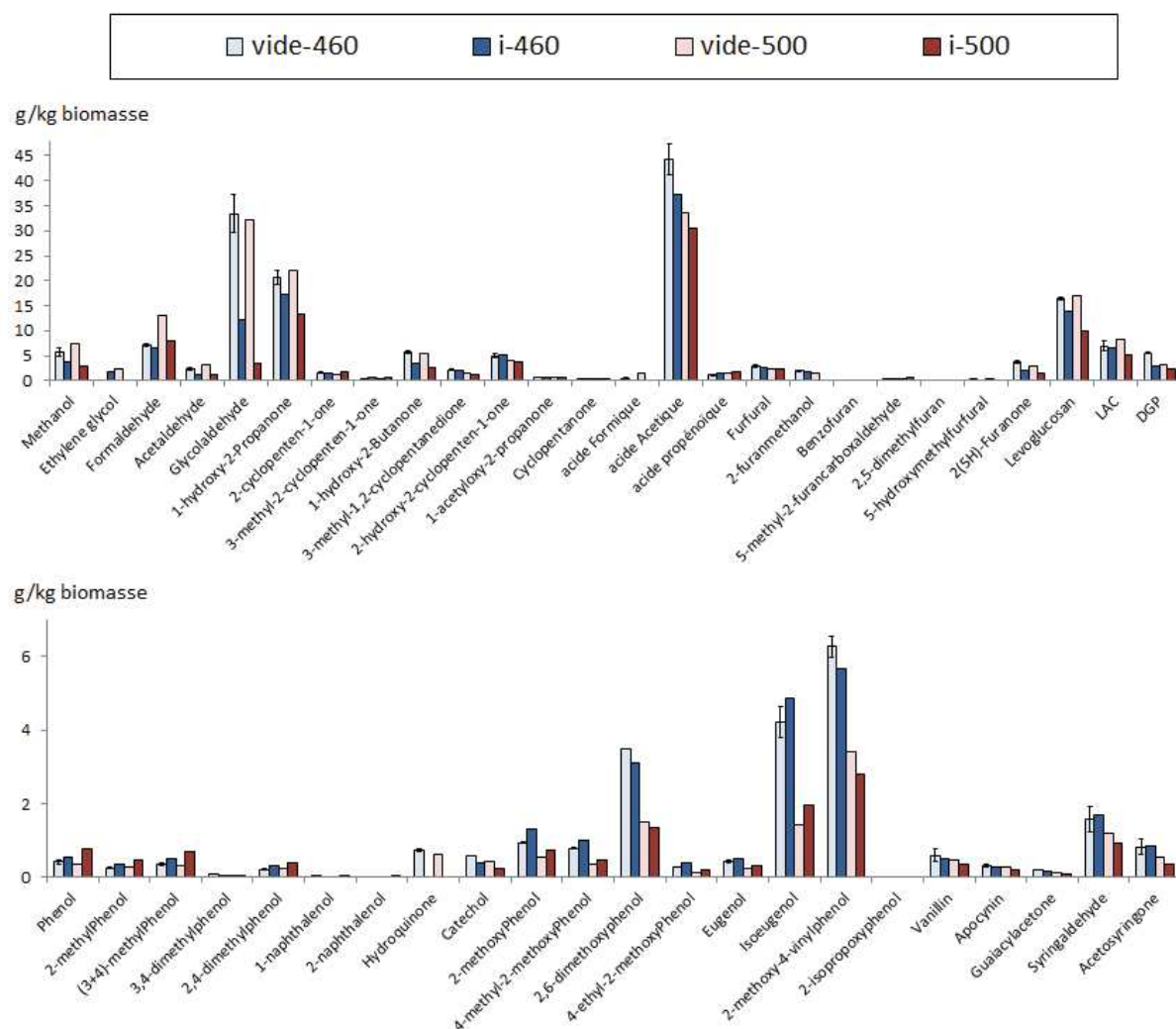
Rendement	molécules
↗	<b>méthanol, formaldéhyde</b> , acétaldéhyde, acide formique, acide propénoïque, <b>LAC</b>
↘	<b>cétones cycliques</b> , molécules à motif furanique, <b>DGP</b> ou bien, de molécules à motif aromatique avec différente degré de substitution, telles que : les catéchols, les <b>guaïacols</b> et syringols

Ces résultats, en ligne avec des travaux de recherche précédents<sup>73,441,442</sup>, illustrent la complexité des mécanismes de craquage thermique en phase homogène.

- D'un côté, l'augmentation du rendement des molécules de faible masse molaire, telles que le méthanol ou le formaldéhyde, est un indicateur d'une majeure extension des réactions de craquage et fragmentation des espèces de masse molaire supérieure, p.ex. ; Des cétones cycliques ou bien des molécules aromatiques substituées.
- D'un autre côté, la diminution du rendement de molécules aromatiques substituées telles que : l'iso-eugénol, le 2-methoxy-4-vinylphenol, le 2,6-dimethoxyphenol ou le

syringaldéhyde, pour les tests avec et sans garnissage à 500°C confirme la susceptibilité de ces groupes substituants vis-à-vis du couple température-temps de séjours.

Figure 119 : Rendements des composés organiques identifiés et quantifiés par GC/MS.



Afin d'isoler l'impact du garnissage sur la composition des vapeurs, nous avons rassemblé dans Tableau 71 les molécules dont le rendement montre la même tendance dans les deux tests i-460 et i-500. Remarquons que bien si les molécules sélectionnées exhibent la même tendance, la variation du rendement (positive ou négative) est plus marquée à haute température (test i-500).

Tableau 71 : Impact du garnissage non-catalytique sur la fraction volatile des bio-huiles. En police gras les molécules dont rendement % a été supérieur au 5% dans le test vide-460.

Rendement	molécules
↗	Cyclopentanone, 3-methyl-2-cyclopenten-1-one, Acide propénoïque, 5-methyl-2-furancarboxaldehyde, phénol, methylphénols, 2,4-dimethylphenol, 2-methoxyphenol, 4-methyl-2-methoxyphenol, 4-ethyl-2-methoxyphenol, <b>eugénol</b> .
↘	<b>Méthanol</b> , acétaldéhyde, <b>Glycolaldéhyde</b> , <b>Acetol</b> , <b>1-hydroxy-2-propanone</b> , <b>1-hydroxy-2-butanone</b> , acide formique, <b>acide acétique</b> , furfural, 2-furanmethanol, 5-hydroxymethylfurfural, 2(5H)-furanone, <b>LVG</b> , <b>LAC</b> , <b>DGP</b> , 3,4-dimethylphenol, catéchols, 2,6-dimethoxyphenol, <b>2-methoxy-4-vinylphenol</b> , vanilline, apocyn, guaiacylacetone.

Contrairement aux tests à vide, l'interaction entre les vapeurs de pyrolyse et le lit de pellets de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  produit une hausse du rendement de molécules de masse molaire relativement élevée, telles que : le phénol, des méthylphénols, des guaïacols ou bien, l'eugénol.

En revanche, nous observons une diminution des molécules légères, telles que : le méthanol, l'acétaldéhyde, le glycolaldéhyde, l'acétol, l'acide acétique ou bien, des autres molécules de masse molaire supérieure, telles que : des molécules à motif furanique, des anhydro sucres, des catéchols et des molécules aromatiques substituées, telles que : des eugénols et des syringols à chaîne insaturée.

## 1.4. Résultats SEC-MALS

Le Tableau 72 détaille les valeurs du taux de recouvrement, la masse molaire moyenne, le rayon de giration et de l'indice de poly dispersion pour les quatre bio-huiles. Notons que ces résultats ont été obtenus suivant la méthode d'intégration MALS détaillée dans le chapitre 2, section 4.3.4.2.3. En résumé, cette méthode comporte un seul intervalle englobant le pic identifié comme étant de la lignine pyrolytique. En complément, nous illustrons la distribution de masses molaire et les chromatogrammes RI dans la Figure 120.

**Tableau 72 : Taux de recouvrement, masse molaire moyenne, rayon de giration et indice de poly dispersion pour les quatre échantillons.**

Référence	Taux recouvrement pic LP	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Rz (nm)	IPD (Mw/Mn)
Vide-460	7,2 ± 0,3	0,58 ± 0,05	1,04 ± 0,14	30 ± 16	1,8
i-460	7,6 ± 0,1	0,77 ± 0,06	<b>1,32 ± 0,16</b>	31 ± 17	1,7
Vide-500	<b>10,3 ± 0,1</b>	0,69 ± 0,05	0,88 ± 0,10	31 ± 17	<b>1,3</b>
i-500	7,8 ± 1,0	1,82 ± 0,08	<b>3,52 ± 0,27</b>	<b>68 ± 7</b>	1,9

La comparaison des taux de recouvrement entre les tests vide-460 et vide-500 révèle une hausse de 43% avec l'augmentation de la température. La hausse du taux de recouvrement est accompagnée d'une diminution de l'indice de polydispersité qui passe d'une valeur de 1,8, typique d'une distribution à dispersion modérée, à une valeur égale à 1,3, plus proche d'une distribution monodisperse<sup>443</sup>. La diminution de l'indice de polydispersité pourrait être due à l'augmentation de la « compactation » des oligomères transportés en sous forme des aérosols. De façon inattendue, l'augmentation de la température n'a pas un impact significatif sur la masse molaire moyenne de la bio-huile obtenue dans le test vide-500.

En lien avec les valeurs de composition élémentaire anormales, le taux de recouvrement obtenu pour le test vide-500 affiche une valeur, à priori, élevée. Afin de confirmer ces résultats et proposer une explication possible à cette augmentation et à la diminution de l'indice de polydispersité des analyses complémentaires seraient nécessaires.

Concernant l'impact du garnissage, la comparaison entre le test vide-460 par rapport au test i-460 et, le test vide-500 par rapport au test i-500 nous permet d'affirmer que :

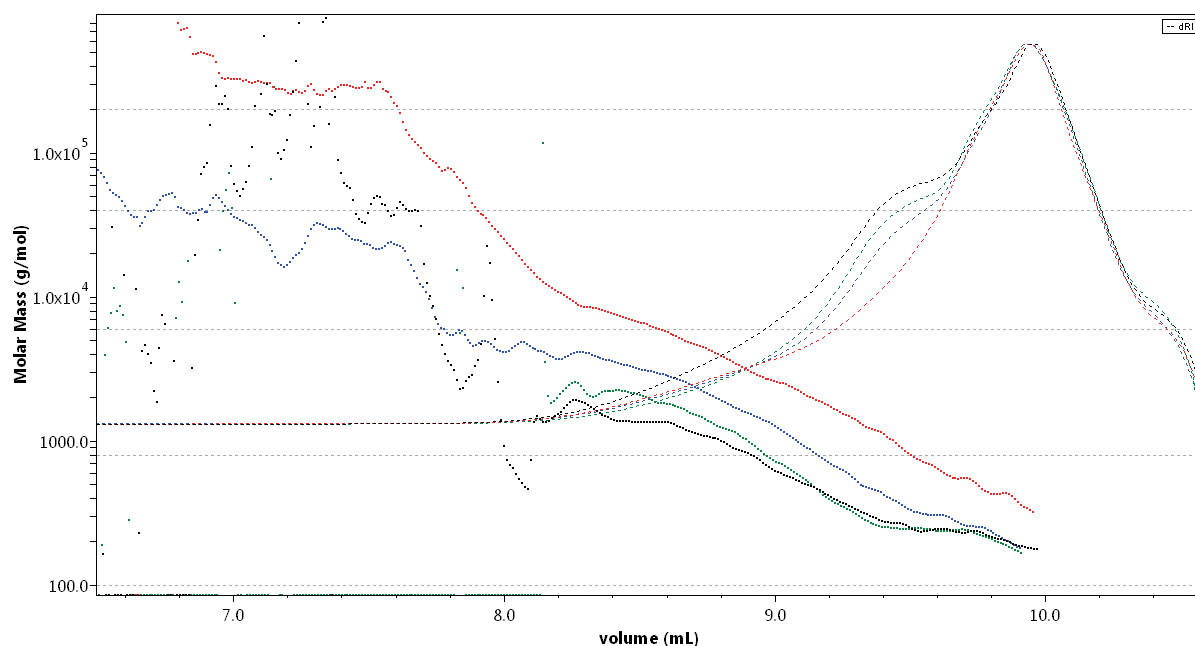
- A 460°C, aucune variation significative du taux de recouvrement n'a été observée. En revanche, la masse molaire moyenne pour le test i-460 a augmenté de 27% par rapport au test vide-460.
- A 500°C, le taux de recouvrement diminue par effet du garnissage. Cependant nous remarquons une augmentation du 242% de la masse molaire moyenne.

En résumé, bien que, a priori, aucune conclusion ne peut être tirée concernant l'impact de l'introduction du garnissage sur le taux de recouvrement, ces résultats révèlent une hausse de la masse molaire moyenne des bio-huiles produites en présence du garnissage inerte. Une explication possible à ce phénomène est l'intensification des réactions secondaires entre des oligomères contenues dans les aérosols.

Sous cette hypothèse, l'incrément de la tortuosité du flux de vapeurs traversant le lit compact de pellets de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  augmente la probabilité d'interaction entre des oligomères favorisant leur agglomération et ainsi, la formation d'agrégats de haute masse molaire.

A l'appui de cette hypothèse, la diminution de la dispersion des valeurs de la distribution de la masse molaire pour des volumes d'élution inférieurs à 8 mL dans le cas des tests i-460 et i-500, confirme une augmentation de la concentration des espèces de haute masse molaire ( $>1000 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Figure 120 : Chromatogrammes RI et LS (vide-460=vert, i-460=bleu, vide-500=noir, i-500=rouge)



## 1.5. Conclusions

L'augmentation de la température du réacteur catalytique de 460°C à 500°C ne produit aucune variation significative sur les rendements de principaux produits de pyrolyse. On observe une légère hausse de la production de CO et  $\text{CH}_4 + \text{C}_2$ , ce que l'on peut attribuer à une intensification des réactions de craquage en phase homogène des vapeurs. L'analyse GC/MS de la fraction organique

volatile des bio-huiles révèle une augmentation de la production des molécules de faible masse molaire (méthanol, formaldéhyde) et une diminution du degré de substitution des molécules aromatiques. En outre, l'augmentation de la température produit une diminution de l'indice de polydispersité qui pourrait être due à l'augmentation de la « compactation » des oligomères transportés en sous forme des aérosols. Néanmoins, des analyses complémentaires en SEC-MALS seraient nécessaires afin de confirmer ces résultats.

L'introduction d'un garnissage inerte dans le réacteur catalytique a un impact notable sur les rendements uniquement à haute température. L'incrément du rendement en  $H_2$  indique une majeure extension des réactions de formation du coke sur la surface des pellets. Les résultats GMCS indiquent des mécanismes simultanés de craquage et repolymérisation. Enfin, l'augmentation des interactions de repolymérisation par effet de la tortuosité du flux à travers du lit de pellets de  $\alpha-Al_2O_3$  a été suggéré comme le mécanisme à l'origine de la hausse de la masse molaire des huiles. Cet effet est plus marqué avec l'augmentation de la température.

## ANNEXE 9 : Vérification de la répétabilité de l'analyse élémentaire des pellets de catalyseur

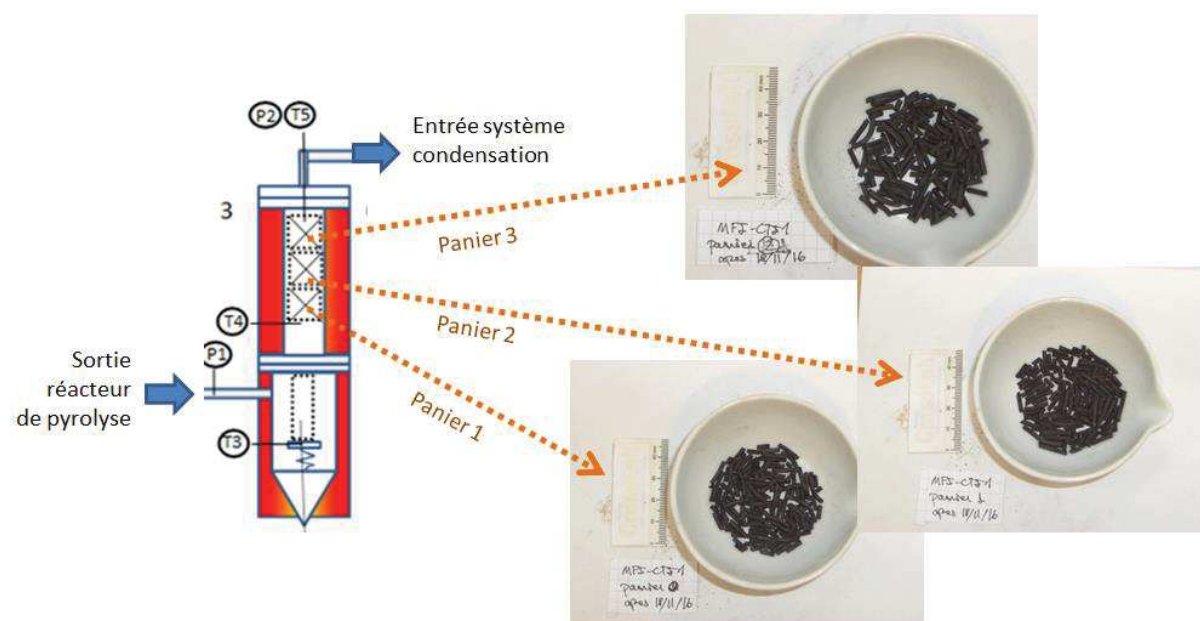
Dans le but de vérifier la répétabilité de la méthode mise en place pour l'analyse de la composition élémentaire du coke formé dans la porosité des pellets de catalyseur, nous avons mené une série d'analyses à partir des pellets de catalyseur type MFI usés. Les conditions opératoires utilisées pour ce test sont détaillées dans le Tableau 73.

Tableau 73 : Condition opératoires utilisées.

Paramètre	
Débit Azote ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ )	0,28
Taille particules sable ( $\mu\text{m}$ )	400-500
$T_{\text{réacteur pyrolyse}} (^{\circ}\text{C})$	500
$T_{\text{FHT}} (^{\circ}\text{C})$	450
$T_{\text{réacteur catalyse}} (^{\circ}\text{C})$	$500 \pm 10$
Débit Biomasse ( $\text{g/h}$ )	100
Durée du test (h)	4
Masse catalyseur (g)	105,6
WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	1,0
B/C (masse biomasse/ masse catalyseur)	4

Un totale de 100g de pellets de zéolite type MFI ont été répartis dans les trois paniers du réacteur catalytique. Le panier numéro 1 correspond avec le panier inférieur. Le panier 2 correspond avec celui du milieu. Le panier 3 correspond au panier supérieur (voir Figure 121). De la sciure du hêtre (BW 750-2000) a été utilisée comme biomasse.

Figure 121: Aspect visuel des pellets de catalyseur par panier après un test de catalyse.



Le catalyseur a été récupéré après le refroidissement du système afin d'éviter la combustion spontanée du coke accumulée dans la porosité des pellets de catalyseur.

Afin vérifier la répétabilité de l'analyse nous avons broyé séparément trois échantillons (3-6 g) de pellets de catalyseur récupérés de chaque panier. L'ensemble des échantillons ont été stockés dans une étuve vide maintenue à 105°C, avant de l'analyse élémentaire.

Les valeurs moyennes de teneur en carbone et hydrogène pour chaque panier ont été calculées à partir de résultats obtenus pour les trois échantillons récupérés de chaque panier. Les résultats sont détaillés dans le Tableau 74.

**Tableau 74 : Teneur en carbone et hydrogène (exprimée sur base anhydre) obtenue pour les pellets de catalyseurs de trois paniers.**

	C%	H%
Pannier 3	8,21 ± 0,18	0,37 ± 0,01
Pannier 2	7,66 ± 0,18	0,37 ± 0,01
Pannier 1	8,56 ± 0,41	0,38 ± 0,01

Afin de limiter l'incertitude produite par la présence de hydrogène dans la composition de la zeolite, nous avons retranché les valeurs de composition finale avec les valeurs obtenus pour l'analyse élémentaire du catalyser neuf. Etant donné que l'oxygène forme partie de la composition de ce catalyseur nous ne considérons que les résultats du carbone et hydrogène.

Globalement, ces résultats confirment la bonne répétabilité de la méthode analytique et indiquent que le dépôt de coke est principalement constitué par carbone.



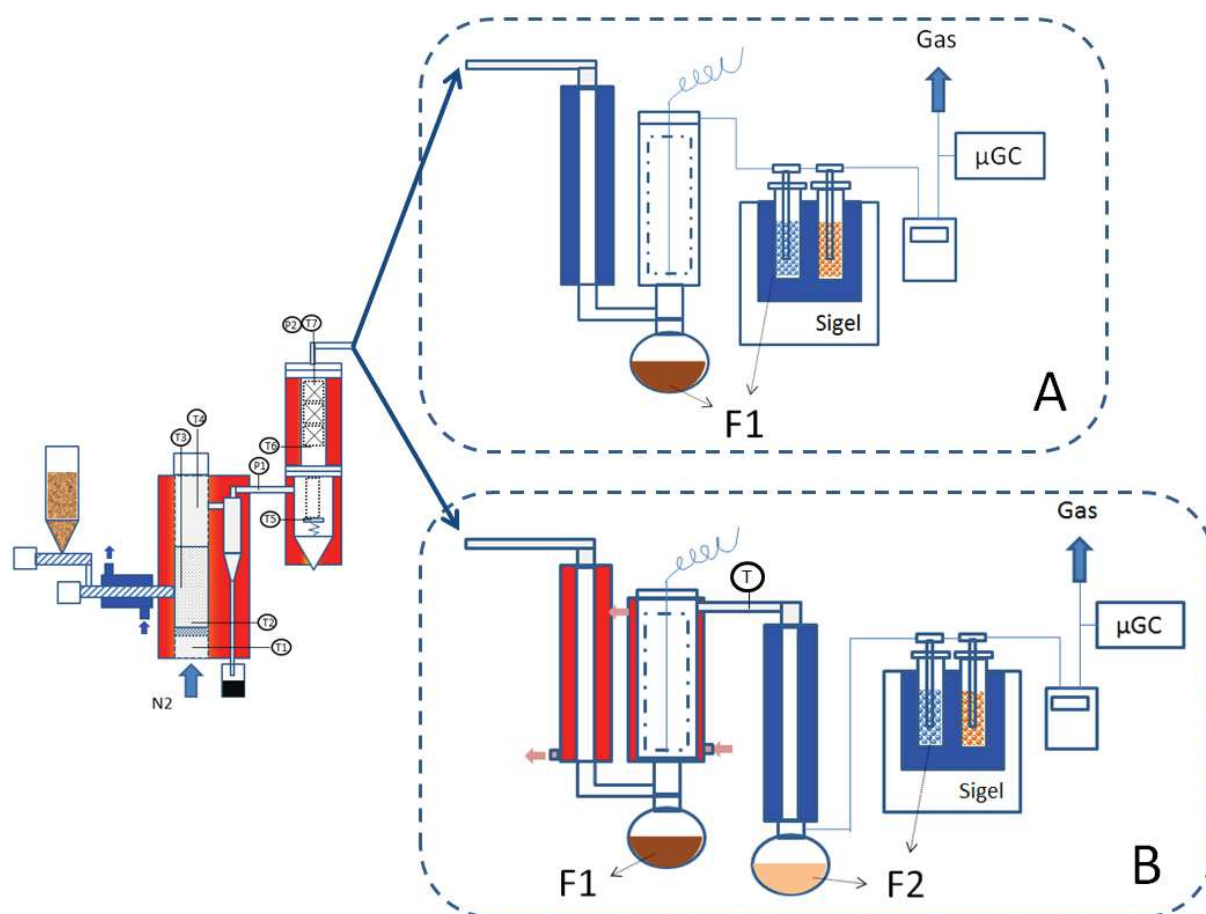
## ANNEXE 10 : Amélioration du système de condensation des vapeurs de PF à échelle laboratoire

Une nouvelle configuration du système de condensation étagée a été testée à échelle laboratoire afin de préfractionner la composition de la bio-huile en deux produits à propriétés bien différenciées, soit :

- Une fraction organique à faible teneur en eau.
- Une fraction aqueuse contenant la majorité de l'eau issue de la PF de la biomasse et des molécules de faible masse molaire très oxygénée, telles que : les aldéhydes et les acides.

Pour ce faire, nous avons modifié le système conventionnel (Figure 122-A) en ajoutant un deuxième échangeur mono tubulaire à la sortie du filtre électrostatique (Figure 122-B). Afin de minimiser la condensation des espèces légères dans le premier étage, nous avons fait circuler un mélange d'eau-éthylenglycol à 80°C dans l'enveloppe extérieure du premier échangeur et du filtre électrostatique. En revanche, le même mélange, mais à une température entre 0-3°C, a été utilisé comme fluide réfrigérant dans le deuxième étage de condensation.

**Figure 122:** Représentation schématique des deux configurations du système de condensation utilisées à échelle laboratoire. Le système (A) correspond avec le système simple d'un seul étage utilisé systématiquement au cours des travaux de thèse. Le système (B) correspond à la nouvelle configuration de deux étages F1 et F2 utilisée pour le fractionnement de la composition des bio-huiles.

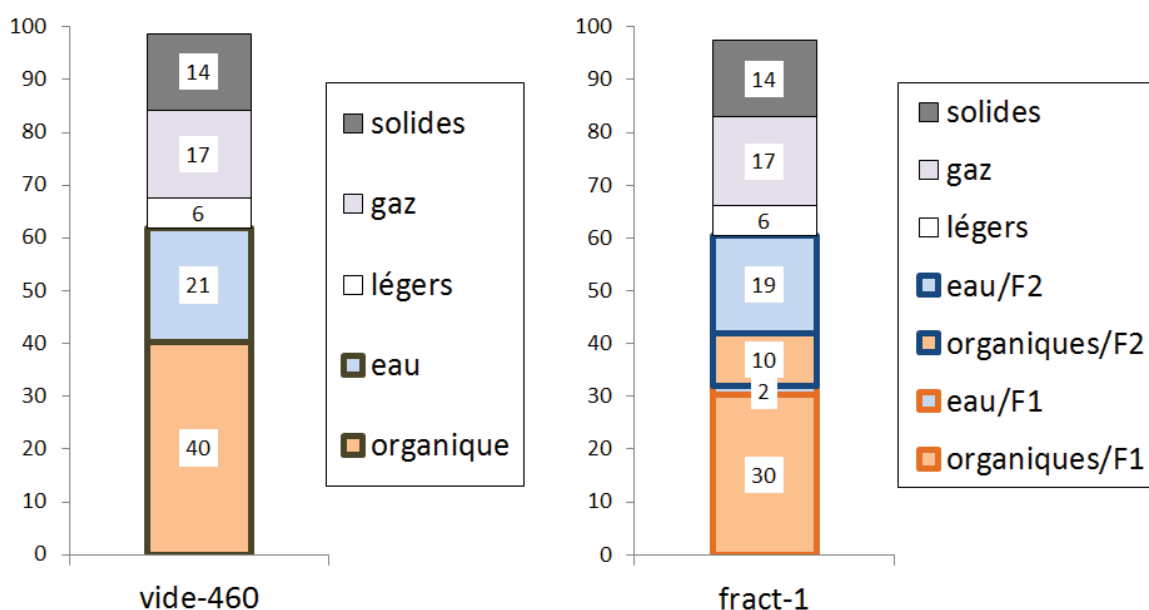


Un thermocouple, placé à la sortie du filtre électrostatique, a permis de mesurer la température des vapeurs à la sortie du premier étage de condensation au cours du test résultant en une valeur moyenne de 60°C. L'écart entre la température de consigne fixée pour le premier étage et la température réelle des vapeurs à la sortie du condenseur peut être expliqué par le manque du calorifuge autour du coude qui conduit les vapeurs entre la sortie du premier condenseur et l'entrée au filtre électrostatique.

Le test mené sous la configuration de condensation étagée, par la suite appelé « fract-1 », a été effectué dans des conditions opératoires identiques à celles utilisées dans le test « vide-460 » exposé précédemment (ANNEXE 8). A titre indicatif nous avons inclus les rendements des différents produits de pyrolyse obtenus pour les deux tests : « vide-460 » et « fract-1 » dans la Figure 123.

Concernant le test « fract-1 », nous utiliserons le terme « F1 » pour désigner la bio-huile récupérée du premier étage de condensation. Egalement, nous utiliserons le terme « F2 » pour désigner la bio-huile récupérée du deuxième étage de condensation. Le bouclage du bilan de matière pour ce test a été supérieur à 95%.

**Figure 123: Distribution de produits de pyrolyse. Les lignes en gras identifient chaque étage de condensation.**



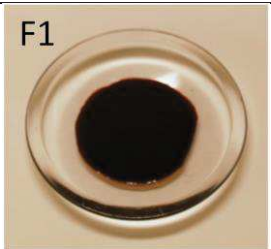
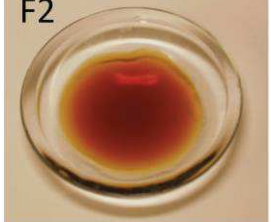
De manière globale, on constate des valeurs identiques entre les deux tests pour les rendements en solides, gaz, légers et bio-huile, ce qui confirme une très bonne précision de la méthodologie expérimentale.

Comme attendu, le rendement en bio-huile totale obtenu pour le test « fract-1 » n'a pas été modifié par rapport à ce obtenu pour le test « vide-460 » résultant dans le deux cas égal à 61%. Néanmoins, ces résultats mettent en évidence que dans le cas du test « fract-1 » :

- presque deux-tiers des molécules organiques sont concentrées dans F1.
- plus du 90% de l'eau produite lors de la réaction de PF est concentrée dans F2. Remarquons que la bio-huile F2 contient une partie non-négligeable de molécules organiques (environ 1/3 de la masse de F2).

Le Tableau 75 détaille les principales propriétés physique-chimiques des bio-huiles F1 et F2.

**Tableau 75: Nomenclature et propriétés physique chimiques des produits liquides récupérés dans le test de condensation étagée. Le PCS a été déterminé à partir de la relation de Channiwala.**

	couleur	viscosité	% H <sub>2</sub> O	Composition élémentaire (sec)			PCS (MJ/kg)
				%C	%H	%O	
<b>F1</b> 	marron foncé	élevé	5,6	60,9	6,2	32,6	25,2
<b>F2</b> 	orange claire	Proche à l'eau	64,4	46,6	7,1	46,3	19,8

Comme attendu, les deux bio-huiles F1 et F2 récupérés après le test frac-1 ont présenté un aspect et des propriétés physico-chimiques bien différenciées. Bien qu'aucune mesure de viscosité n'ait été effectuée sur les échantillons, nous pouvons affirmer que la viscosité de F1 a résulté similaire à celle de l'huile végétale alimentaire (tournesol, olive...) tandis que la viscosité de F2 a résulté plutôt proche à celle de l'eau. Le dosage de l'eau contenue dans chaque échantillon a confirmé un écart élevé de la teneur en eau entre les deux produits.

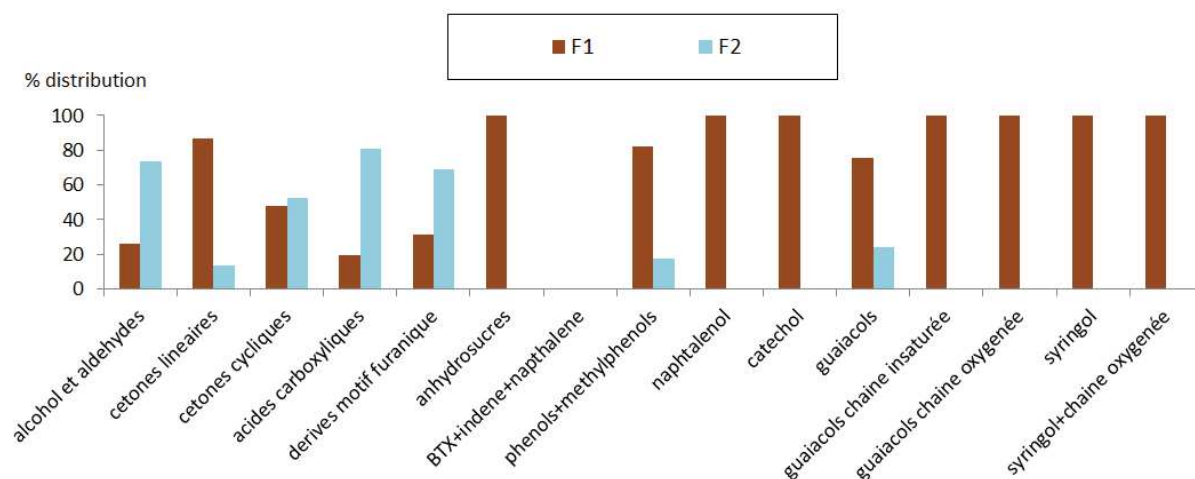
Nos résultats confirment que la condensation étagée permet de modifier le contenu énergétique (PCS) des bio-huiles récupérées dans les étages F1 et F2 par rapport au contenu énergétique d'une bio-huile complète. Notamment, on constate une hausse de 6% du PCS de F1 et une diminution de 16% dans le cas de F2, par rapport à la valeur obtenue pour le test « vide-460 », égal à 23,6 MJ/kg.

La figure 119 illustre le pourcentage de distribution de chaque groupe de molécules GC/MS entre les deux étages de condensation.

Ces résultats confirment que la condensation étagée est une voie efficace de préfractionnement de la composition des vapeurs de PF. Ainsi, d'après ces résultats nous pouvons affirmer que :

- La majorité des molécules dérivées de la décomposition de la lignine (phénols, catéchols, guaïacols et syringols), mais aussi, la totalité des anhydrosucres sont concentrés dans la bio-huile F1.
- Les molécules à faible masse molaire (alcools, aldéhydes) et aussi les acides carboxyliques et les furanes sont principalement concentrés dans la bio-huile F2.
- Certains groupes, tels que les cétones cycliques montrent un coefficient de répartition équivalent entre les deux bio-huiles.

Figure 124: Distribution des différents groupes de molécules quantifiées par la méthode GC/MS entre les étagés F1 et F2.



En résumé, ces résultats ont mis en évidence que la condensation étagée des vapeurs de PF permet de produire deux bio-huiles avec des propriétés physico-chimiques et composition chimiques bien différenciés. Par conséquent, différentes voies de valorisation seraient à privilégier en fonction du produit.

D'un côté, la bio-huile récupérée dans la première étagée (F1), très riche en molécules organique et d'autre contenu énergétique, est une bonne candidate pour une valorisation énergétique, p.ex. : le co-raffinage ou l'HDO en phase liquide. Néanmoins, étant donné la forte teneur en molécules à haut valeur ajoutée, telles que : des anhydrosucres et des alcools phénoliques, la valorisation en tant que vecteur matériel serait aussi une voie à envisager. En outre, compte tenu que cette bio-huile est principalement composée de monomères et oligomères très fonctionnalisés cette bio-huile pourrait aussi s'utiliser comme résine ou colle pour la fabrication de produits à partir du bois.

D'un autre côté, la bio-huile récupérée dans la deuxième étagée (F2), riche en eau et molécules acides très oxygénées, pourrait être valorisée en tant que vecteur matériel pour la production de molécules renouvelables pour l'industrie chimie.

## ANNEXE 11 : Complément chapitre III. Rendements GC/MS par molécule.

(a) = BW-char+SFS

(b) = SFS-char+BW

(c) = Ecartype

g/ kg biomasse	μ-BW					μ-SFS					(a)	(b)	(c)
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
méthanol	5,83	5,77	6,04	5,82	6,08	5,85	7,19	8,63	7,07	13,99	2,36	4,73	0,78
Formaldéhyde	9,75	8,85	7,25	6,07	6,16	1,22	1,66	1,92	1,34	3,21	0,00	2,37	0,31
acétaldéhyde	1,55	1,62	1,79	1,72	1,92	3,40	5,06	5,53	4,61	8,56	1,14	1,68	0,41
Glycol aldéhyde	40,50	35,99	35,86	31,28	29,52	1,24	0,29	0,10	0,09	0,00	2,40	11,35	3,78
1-hydroxy-2-propanone	16,12	18,06	20,23	19,97	21,56	11,10	15,37	18,16	19,12	22,85	11,37	19,03	1,33
1-hydroxy-2-butanone	1,48	1,86	2,95	3,24	4,00	1,86	1,90	2,32	2,37	2,23	4,47	4,49	0,33
1-acétyloxy-2-propanone	1,06	1,22	1,27	1,24	1,34	0,53	0,54	0,54	0,58	0,58	0,54	0,93	0,04
<b>alcools et aldéhydes</b>	<b>57,63</b>	<b>52,22</b>	<b>50,95</b>	<b>44,88</b>	<b>43,68</b>	<b>11,71</b>	<b>14,20</b>	<b>16,18</b>	<b>13,11</b>	<b>25,75</b>	<b>5,91</b>	<b>20,15</b>	<b>5,19</b>
Acide Acétique	31,53	32,68	33,87	32,89	33,23	14,73	11,66	10,42	12,50	8,80	11,44	23,10	3,23
Acide formique	3,32	2,86	2,69	2,57	2,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	1,41	0,30
Acide propénoïque	1,28	1,56	1,75	1,78	2,08	0,52	0,56	0,64	1,33	0,68	1,09	1,69	0,14
<b>acides</b>	<b>36,13</b>	<b>37,09</b>	<b>38,31</b>	<b>37,24</b>	<b>37,84</b>	<b>15,25</b>	<b>12,22</b>	<b>11,06</b>	<b>13,83</b>	<b>9,48</b>	<b>12,90</b>	<b>26,20</b>	<b>3,48</b>
cyclopentanone	0,11	0,14	0,17	0,18	0,20	0,18	0,23	0,23	0,24	0,25	0,13	0,24	0,04
2-cyclopenten-1-one	1,38	1,71	1,93	1,99	2,18	1,36	1,70	1,74	1,82	1,99	1,33	2,31	0,07
3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	0,33	0,46	0,54	0,58	0,65	0,58	0,85	0,89	0,96	0,96	0,49	0,67	0,04
3-méthyl-1,2-cyclopentanedione	2,75	3,24	3,44	3,50	3,74	1,83	2,11	2,21	2,25	2,26	1,86	2,67	0,19
2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	5,95	7,16	7,65	7,65	8,23	0,66	0,45	0,41	0,41	0,36	0,65	3,24	0,44
<b>cétones</b>	<b>29,2</b>	<b>33,9</b>	<b>38,2</b>	<b>38,3</b>	<b>41,9</b>	<b>18,1</b>	<b>23,2</b>	<b>26,5</b>	<b>27,8</b>	<b>31,5</b>	<b>20,9</b>	<b>33,6</b>	<b>2,27</b>
Furfural	2,67	2,97	3,08	3,06	3,15	0,85	0,86	0,81	0,87	0,88	1,02	2,36	0,32
2-furanmethanol	1,87	2,07	2,13	2,24	2,24	0,82	0,94	0,92	1,00	1,00	1,01	1,56	0,15
5-hydroxyméthylfurfural	1,30	1,25	1,06	0,96	0,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,46	0,16
2(5H)-Furanone	3,89	3,97	3,74	3,54	3,61	0,86	0,72	0,65	0,66	0,64	0,93	2,16	0,29
5-méthyl-2-furancarboxaldehyde	0,29	0,36	0,42	0,46	0,49	0,25	0,34	0,34	0,38	0,37	0,21	0,48	0,01
<b>dérivés à motif furanique</b>	<b>10,02</b>	<b>10,61</b>	<b>10,43</b>	<b>10,26</b>	<b>10,40</b>	<b>2,79</b>	<b>2,85</b>	<b>2,72</b>	<b>2,90</b>	<b>2,88</b>	<b>3,36</b>	<b>7,02</b>	<b>0,90</b>
Levoglucosan	14,63	16,53	16,74	15,69	16,93	1,78	1,81	2,04	2,00	1,94	2,50	7,09	0,27
LAC	10,80	10,80	9,81	8,84	8,73	1,05	0,35	0,35	0,30	0,31	0,91	2,55	0,94
DGP	2,48	2,95	3,01	2,99	3,19	2,28	2,87	2,87	3,04	2,76	1,90	2,68	0,11
<b>Anhydro-sucres</b>	<b>27,91</b>	<b>30,28</b>	<b>29,57</b>	<b>27,52</b>	<b>28,85</b>	<b>5,11</b>	<b>5,04</b>	<b>5,26</b>	<b>5,34</b>	<b>5,01</b>	<b>5,32</b>	<b>12,33</b>	<b>0,95</b>
Phénol	0,33	0,42	0,49	0,52	0,60	0,93	1,24	1,30	1,41	1,33	0,57	0,62	0,06
(2+3+4) méthyl phénol	0,54	0,71	0,80	0,85	0,95	0,96	1,37	1,48	1,49	1,52	0,64	0,95	0,03
3,4-diméthylphénol	0,05	0,06	0,07	0,07	0,08	0,11	0,15	0,18	0,19	0,19	0,09	0,06	0,00
2,4-diméthylphénol	0,05	0,06	0,07	0,07	0,08	0,11	0,15	0,18	0,19	0,19	0,09	0,06	0,00
1-naphthalenol	0,00	0,00	0,06	0,06	0,06	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,00
2-naphthalenol	0,00	0,00	0,06	0,06	0,06	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,00
Hydroquinone	0,70	0,93	1,13	1,10	1,26	0,56	0,56	0,57	0,57	0,54	0,76	0,77	0,04
Catéchol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,34	2,40	2,47	2,33	2,41	0,57	0,00	0,00
2-methoxyPhénol	1,12	1,38	1,47	1,52	1,62	1,10	1,33	1,41	1,42	1,43	0,83	1,25	0,02
4-méthyl-2-méthoxyphénol	0,88	1,01	1,06	1,10	1,18	0,74	0,88	1,02	0,87	0,96	0,45	0,97	0,03
2,6-diméthoxyphénol	3,44	4,39	5,23	4,91	5,17	2,04	2,23	2,29	2,32	2,35	1,35	3,88	0,01
2-methoxy-4-ethylphénol	0,22	0,28	0,33	0,36	0,39	0,40	0,57	0,68	0,69	0,71	0,27	0,37	0,00
Eugénol	0,47	0,55	0,62	0,65	0,72	0,57	0,67	0,77	0,77	0,77	0,38	0,76	0,04
Iso eugénol	3,92	4,70	5,93	5,55	6,02	4,32	4,88	5,12	5,24	5,23	3,14	5,69	0,44
2-methoxy-4-vinylphénol	3,65	4,44	4,86	5,07	5,62	7,98	7,22	7,69	6,55	7,51	5,29	4,85	0,28
Vanillin	0,99	1,05	1,18	1,01	1,09	0,34	0,38	0,39	0,33	0,33	0,36	0,76	0,18
Apocynin	0,55	0,56	0,63	0,55	0,65	0,36	0,32	0,36	0,37	0,36	0,24	0,56	0,04
Guaiacylacetone	0,32	0,35	0,40	0,37	0,43	0,25	0,24	0,26	0,26	0,25	0,18	0,30	0,00
Syringaldehyde	2,84	3,12	3,14	2,78	3,26	0,46	0,37	0,35	0,34	0,33	0,56	1,88	0,34
Acetosyringone	1,47	1,68	1,76	1,57	1,85	0,38	0,36	0,38	0,36	0,40	0,38	1,27	0,20
<b>dérivés de la lignine</b>	<b>21,5</b>	<b>25,7</b>	<b>29,3</b>	<b>28,2</b>	<b>31,1</b>	<b>24,0</b>	<b>25,4</b>	<b>27,0</b>	<b>25,8</b>	<b>26,9</b>	<b>16,2</b>	<b>25,1</b>	<b>1,35</b>

## ANNEXE 12 : Complément chapitre IV. Rendements GC/MS par molécule.

Tableau 1 : Conversion catalytique des vapeurs de PF sur un lit de pellet de HMF190 à deux températures.

<b>g/kg biomasse</b>	<b>Vide-500</b>	<b>Vide-460</b>	<b>100-20-500</b>	<b>100-20-460</b>	<b>Ecart-type</b>
Methanol	7,49	5,81	1,92	2,95	0,8
Ethylene glycol	2,32	0,00	0,00	0,00	0,2
Formaldehyde	13,03	7,18	2,82	7,91	0,3
Acetaldehyde	3,07	2,37	1,09	1,68	0,4
Glycolaldehyde	32,14	33,36	1,10	3,67	3,8
<b>alcools + aldehydes</b>	<b>58,0</b>	<b>48,7</b>	<b>6,9</b>	<b>16,2</b>	<b>5,5</b>
1-hydroxy-2-Propanone	22,01	20,64	2,22	4,57	1,3
1-hydroxy-2-Butanone	5,54	5,79	0,17	0,34	0,3
1-acetyloxy-2-propanone	0,62	0,74	0,14	0,21	0,0
<b>cetones lineaires</b>	<b>28,2</b>	<b>27,2</b>	<b>2,5</b>	<b>5,1</b>	<b>1,7</b>
Cyclopentanone	0,13	0,18	0,19	0,17	0,0
2-cyclopenten-1-one	1,28	1,63	2,26	4,21	0,1
3-methyl-2-cyclopenten-1-one	0,30	0,36	0,71	0,79	0,0
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	1,60	2,15	0,85	0,78	0,2
2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	4,08	5,01	1,05	1,28	0,4
<b>cetones cycliques</b>	<b>7,4</b>	<b>9,3</b>	<b>5,1</b>	<b>7,2</b>	<b>0,8</b>
acide Formique	1,45	0,47	0,72	0,14	0,3
acide Acétique	33,45	44,27	6,63	14,72	3,2
acide propénoïque	1,54	1,23	0,71	0,49	0,1
<b>acides carboxyliques</b>	<b>36,4</b>	<b>46,0</b>	<b>8,1</b>	<b>15,3</b>	<b>3,7</b>
Furfural	2,41	2,95	0,59	0,70	0,32
2-furanmethanol	1,56	1,96	0,10	0,00	0,15
Benzofuran	0,00	0,00	0,19	0,11	0,00
5-methyl-2-furancarboxaldehyde	0,27	0,34	0,08	0,09	0,01
2,5-dimethylfuran	0,00	0,00	0,03	0,05	0,00
5-hydroxymethylfurfural	0,20	0,26	0,00	0,00	0,16
2(5H)-Furanone	2,94	3,63	0,25	0,24	0,29
<b>derives motif furanique</b>	<b>7,4</b>	<b>9,1</b>	<b>1,4</b>	<b>1,2</b>	<b>0,9</b>
Benzene	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00
Toluene	0,01	0,01	0,15	0,15	0,01
Ethylbenzene	0,01	0,01	0,07	0,05	0,00
(m+p)-xylene	0,01	0,01	0,23	0,19	0,01
O-xylene	0,00	0,00	0,13	0,10	0,00
Styrene	0,00	0,00	0,13	0,09	0,00
Indene	0,00	0,00	0,39	0,39	0,00
2-methylindene	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00
Phenylethyne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Naphthalene	0,00	0,00	0,08	0,13	0,00
1-methylNaphthalene	0,00	0,00	0,02	0,30	0,00
2-methylNaphthalene	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00
<b>BTX+indene+naphthalenes</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>1,4</b>	<b>1,6</b>	<b>0,0</b>
Levogluconan	16,94	16,48	4,07	5,58	0,3
LAC	8,35	6,99	1,47	2,52	0,9
DGP	3,29	5,51	0,40	0,41	0,1
<b>anhydrosucres</b>	<b>28,6</b>	<b>29,0</b>	<b>5,9</b>	<b>8,5</b>	<b>1,3</b>
Phenol	0,36	0,42	2,00	2,76	0,058
2-methylPhenol	0,27	0,26	1,41	1,64	0,021
(3+4)-methylPhenol	0,34	0,37	2,28	2,99	0,046
3,4-dimethylphenol	0,07	0,11	0,36	0,22	0,001
2,4-dimethylphenol	0,23	0,23	1,20	1,35	0,002
<b>phenols+methylphenols</b>	<b>1,3</b>	<b>1,4</b>	<b>7,2</b>	<b>9,0</b>	<b>0,1</b>
1-naphthalenol	0,00	0,054	0,27	0,10	0,000
2-naphthalenol	0,00	0,000	0,60	0,24	0,000
<b>naphthalenols</b>	<b>0,0</b>	<b>0,05</b>	<b>0,9</b>	<b>0,3</b>	<b>0,0</b>
Hydroquinone	0,63	0,75	0,88	0,88	0,042

## ANNEXES

Catechol	0,42	0,60	0,40	0,51	0,000
<b>catechols</b>	<b>1,0</b>	<b>1,4</b>	<b>1,3</b>	<b>1,4</b>	<b>0,0</b>
2-methoxyPhenol	0,54	0,95	0,45	0,66	0,021
4-methyl-2-methoxyPhenol	0,35	0,79	0,46	0,53	0,028
4-ethyl-2-methoxyPhenol	0,15	0,27	0,22	0,19	0,002
<b>guaiacols</b>	<b>1,0</b>	<b>2,0</b>	<b>1,1</b>	<b>1,4</b>	<b>0,1</b>
Isoeugenol	1,42	4,22	1,97	3,02	0,435
Eugenol	0,23	0,44	0,42	0,32	0,035
2-methoxy-4-vinylphenol	3,42	6,28	2,49	3,66	0,283
<b>guaiacols+chaîne instaturée</b>	<b>5,1</b>	<b>10,9</b>	<b>4,9</b>	<b>7,0</b>	<b>0,8</b>
Vanillin	0,48	0,60	0,36	0,25	0,178
Apocynin	0,28	0,33	0,29	0,21	0,038
Guaiacylacetone	0,15	0,21	0,09	0,11	0,005
2-isopropoxyphenol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>guaiacols+chaîne oxygénée</b>	<b>0,9</b>	<b>1,1</b>	<b>0,7</b>	<b>0,6</b>	<b>0,2</b>
2,6-dimethoxyphenol	1,50	3,50	1,43	2,13	0,010
1,2,3-trimethoxy-5-methylbenzene	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
1,2,4-trimethoxybenzene	0,04	0,08	0,00	0,00	0,00
<b>syringol</b>	<b>1,5</b>	<b>3,6</b>	<b>1,4</b>	<b>2,1</b>	<b>0,0</b>
Syringaldehyde	1,20	1,59	1,38	1,82	0,345
Acetosyringone	0,55	0,84	0,67	1,02	0,196
3,5-dimethoxy-acetophenone	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>syringol+chaîne oxygénée</b>	<b>1,7</b>	<b>2,4</b>	<b>2,1</b>	<b>2,8</b>	<b>0,5</b>

Tableau 2 : Impact du WHSV sur la composition des bio-huiles.

<b>g/kg biomasse</b>	<b>180-20-460</b>	<b>100-20-460</b>	<b>210-50-460</b>	<b>50-20-460</b>	<b>60-50-460</b>
Methanol	3,06	2,95	2,27	1,15	1,07
Ethylene glycol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Formaldehyde	6,75	7,91	2,87	3,81	1,89
Acetaldehyde	2,50	1,68	2,89	0,48	0,75
Glycolaldehyde	5,73	3,67	0,00	2,81	0,00
<b>total alcools + aldehydes</b>	<b>18,0</b>	<b>16,2</b>	<b>8,0</b>	<b>8,3</b>	<b>3,7</b>
1-hydroxy-2-Propanone	5,67	4,57	0,14	3,00	0,00
1-hydroxy-2-Butanone	0,58	0,34	0,06	0,38	0,00
1-acetyloxy-2-propanone	0,39	0,21	0,08	0,12	0,00
<b>cetones lineaires</b>	<b>6,6</b>	<b>5,1</b>	<b>0,3</b>	<b>3,5</b>	<b>0,0</b>
2-cyclopenten-1-one	3,31	4,21	0,44	2,14	1,43
3-methyl-2-cyclopenten-1-one	0,83	0,79	0,43	0,62	0,44
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	1,11	0,78	0,29	0,70	0,13
2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	2,01	1,28	2,33	0,87	0,21
Cyclopentanone	0,68	0,17	0,19	0,30	0,13
<b>cetones cycliques</b>	<b>7,9</b>	<b>7,2</b>	<b>3,7</b>	<b>4,6</b>	<b>2,3</b>
acide Formique	0,00	0,14	0,00	0,29	0,00
acide Acétique	23,86	14,72	5,61	10,38	1,26
acide propénoïque	1,15	0,49	0,14	0,55	0,07
<b>acides carboxyliques</b>	<b>25,0</b>	<b>15,3</b>	<b>5,7</b>	<b>11,2</b>	<b>1,3</b>
Furfural	0,87	0,70	0,16	0,32	0,03
2-furanmethanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzofuran	0,09	0,11	0,27	0,05	0,24
5-methyl-2-furancarboxaldehyde	0,17	0,09	0,00	0,06	0,00
2,5-dimethylfuran	0,09	0,05	0,00	0,00	0,00
5-hydroxymethylfurfural	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2(5H)-Furanone	0,34	0,24	0,04	0,14	0,00
<b>derives motif furanique</b>	<b>1,6</b>	<b>1,2</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	<b>0,3</b>
Benzene	0,03	0,02	0,10	0,00	0,03
Toluene	0,20	0,15	0,69	0,04	0,23
Ethylbenzene	0,10	0,05	0,27	0,02	0,10
(m+p)-xylene	0,31	0,19	0,90	0,07	0,36
O-xylene	0,17	0,10	0,41	0,04	0,18



# ANNEXES

Styrene	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00
Indene	0,29	0,39	0,72	0,16	0,72
2-methylindene	0,18	0,20	0,34	0,11	0,33
Phenylethyne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Naphthalene	0,07	0,13	0,27	0,08	0,28
1-methylNaphthalene	0,04	0,30	0,19	0,15	0,33
2-methylNaphthalene	0,01	0,02	0,04	0,00	0,05
<b>BTX+indene+natpthalenes</b>	<b>1,4</b>	<b>1,6</b>	<b>3,9</b>	<b>0,7</b>	<b>2,6</b>
Levogluconan	3,55	5,58	0,79	3,45	0,60
LAC	2,15	2,52	0,23	1,29	0,14
DGP	0,39	0,41	0,12	0,27	0,01
<b>anhydrosucres</b>	<b>6,1</b>	<b>8,5</b>	<b>1,1</b>	<b>5,0</b>	<b>0,8</b>
Phenol	1,41	2,76	2,68	1,30	2,95
2-methylPhenol	0,94	1,64	2,09	0,85	2,28
(3+4)-methylPhenol	1,37	2,99	3,16	1,37	3,67
3,4-dimethylphenol	0,15	0,22	0,51	0,16	0,64
2,4-dimethylphenol	0,78	1,35	1,99	0,74	2,38
<b>phenols+methylphenols</b>	<b>4,7</b>	<b>9,0</b>	<b>10,4</b>	<b>4,4</b>	<b>11,9</b>
1-naphthalenol	0,05	0,10	0,23	0,06	0,31
2-naphthalenol	0,17	0,24	0,70	0,20	0,88
<b>naphthalenols</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,9</b>	<b>0,3</b>	<b>1,2</b>
Hydroquinone	0,00	0,88	0,33	0,70	0,00
Catechol	0,49	0,51	0,38	2,11	0,38
<b>catechols</b>	<b>0,5</b>	<b>1,4</b>	<b>0,7</b>	<b>2,8</b>	<b>0,4</b>
2-methoxyPhenol	1,19	0,66	0,43	0,57	0,22
4-methyl-2-methoxyPhenol	0,74	0,53	0,27	0,41	0,18
4-ethyl-2-methoxyPhenol	0,28	0,19	0,10	0,15	0,07
<b>guaiacols</b>	<b>2,2</b>	<b>1,4</b>	<b>0,8</b>	<b>1,1</b>	<b>0,5</b>
Eugenol	0,50	0,32	0,15	0,24	0,10
Isoeugenol	4,96	3,02	1,52	2,07	0,73
2-methoxy-4-vinylphenol	4,81	3,66	1,67	2,38	0,94
<b>guaiacols_chaine insaturée</b>	<b>10,3</b>	<b>7,0</b>	<b>3,3</b>	<b>4,7</b>	<b>1,8</b>
Vanillin	0,41	0,25	0,10	0,20	0,04
Apocynin	0,30	0,21	0,10	0,17	0,06
Guaiacylacetone	0,15	0,11	0,05	0,09	0,03
2-isopropoxyphenol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>guaiacols_chaine oxygenée</b>	<b>0,9</b>	<b>0,6</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>0,1</b>
2,6-dimethoxyphenol	2,58	2,13	1,09	1,49	0,77
1,2,3-trimethoxy-5-methylbenzene	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00
1,2,4-trimethoxybenzene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>syringols</b>	<b>2,6</b>	<b>2,1</b>	<b>1,1</b>	<b>1,5</b>	<b>0,8</b>
Syringaldehyde	2,14	1,82	1,27	1,48	1,30
Acetosyringone	1,14	1,02	0,74	0,81	0,75
3,5-dimethoxy-acetophenone	0,00	0,00	0,00	0,76	0,00
<b>syringols_chaine oxygenée</b>	<b>3,3</b>	<b>2,8</b>	<b>2,0</b>	<b>3,1</b>	<b>2,1</b>

Tableau 3 : Influence de la méthode d'intégration de la phase active.

<b>g/kg biomasse</b>	<b>HMFI90</b>	<b>20CeO2-HMFI90</b>	<b>20CeO2/HMFI90</b>
Methanol	1,92	4,13	1,84
Ethylene glycol	0,00	0,00	0,00
Formaldehyde	2,82	5,45	2,04
Acetaldehyde	1,09	2,69	1,02
Glycolaldehyde	1,10	2,37	2,25
<b>alcohols + aldehydes</b>	<b>6,93</b>	<b>14,65</b>	<b>7,15</b>
1-hydroxy-2-Propanone	2,22	0,86	2,51
1-hydroxy-2-Butanone	0,17	0,25	0,45
1-acetyloxy-2-propanone	0,14	0,00	0,19
<b>cetones lineaires</b>	<b>2,53</b>	<b>1,11</b>	<b>3,16</b>
Cyclopentanone	0,00	0,00	0,00
2-cyclopenten-1-one	2,25	2,69	2,38
3-methyl-2-cyclopenten-1-one	0,71	0,74	0,73
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	0,85	1,09	1,11
2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	1,05	1,69	1,19
<b>cetones cycliques</b>	<b>4,87</b>	<b>6,21</b>	<b>5,40</b>
acide Formique	0,72	0,13	0,71
acide Acétique	6,64	8,64	7,88
acide propénoïque	0,71	0,29	0,77
<b>acide carboxylique</b>	<b>8,07</b>	<b>9,06</b>	<b>9,35</b>
Furfural	0,59	0,57	0,69
2-furanmethanol	0,10	0,04	0,28
Benzofuran	0,19	0,18	0,13
5-methyl-2-furancarboxaldehyde	0,08	0,00	0,09
2,5-dimethylfuran	0,03	0,02	0,02
5-hydroxymethylfurfural	0,00	0,18	0,39
2(5H)-Furanone	0,00	0,00	0,00
<b>derivés motif furane</b>	<b>0,99</b>	<b>1,00</b>	<b>1,61</b>
Benzene	0,02	0,03	0,02
Toluene	0,15	0,22	0,13
Ethylbenzene	0,07	0,08	0,05
(m+p)-xylene	0,23	0,26	0,17
O-xylene	0,13	0,14	0,08
Styrene	0,13	0,14	0,11
Indene	0,39	0,39	0,29
2-methylindene	0,20	0,13	0,16
Phenylethyne	0,00	0,00	0,00
Naphthalene	0,08	0,08	0,06
1-methylNaphthalene	0,02	0,03	0,03
2-methylNaphthalene	0,02	0,03	0,03
<b>BTX + indene+ naphthalenes</b>	<b>1,57</b>	<b>1,53</b>	<b>1,11</b>
Levogluconan	4,07	7,11	7,47
LAC	1,47	2,38	2,53
DGP	0,40	1,03	1,50
<b>anhydrosucres</b>	<b>5,94</b>	<b>10,51</b>	<b>11,51</b>
Phenol	1,99	4,83	2,62
2-methylPhenol	1,41	2,26	1,38
(3+4)-methylPhenol	2,28	4,15	2,43
3,4-dimethylphenol	0,36	0,55	0,31
2,4-dimethylphenol	1,20	1,68	1,06
<b>phenols+methylphenols</b>	<b>7,23</b>	<b>13,48</b>	<b>7,80</b>
1-naphthalenol	0,27	0,32	0,27
2-naphthalenol	0,60	0,70	0,54
<b>naphthalenol</b>	<b>0,87</b>	<b>1,02</b>	<b>0,81</b>
Hydroquinone	0,88	0,65	0,84
Catechol	0,00	0,00	0,00
<b>catechols</b>	<b>0,88</b>	<b>0,65</b>	<b>0,84</b>
2-methoxyPhenol	0,45	0,58	0,41
4-methyl-2-methoxyPhenol	0,46	0,59	0,55

## ANNEXES

4-ethyl-2-methoxyPhenol	0,22	0,26	0,21
<b>guaiacols</b>	<b>1,13</b>	<b>1,43</b>	<b>1,18</b>
Isoeugenol	1,97	2,78	2,03
Eugenol	0,42	0,50	0,44
2-methoxy-4-vinylphenol	2,49	3,40	2,36
<b>guaiacols chaine insaturée</b>	<b>4,88</b>	<b>6,69</b>	<b>4,84</b>
Vanillin	0,00	0,00	0,00
Apocynin	0,00	0,00	0,00
Guaiacylacetone	0,00	0,00	0,00
<b>guaiacols chaine oxygenée</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
2,6-dimethoxyphenol	1,43	1,80	1,30
1,2,3-trimethoxy-5-methylbenzene	0,00	0,00	0,00
1,2,4-trimethoxybenzene	0,00	0,00	0,00
3,5-dimethoxy-acetophenone	0,00	0,00	0,00
<b>syringol</b>	<b>1,43</b>	<b>1,80</b>	<b>1,30</b>
2-isopropoxyphenol	0,00	0,00	0,00
Syringaldehyde	0,00	0,00	0,00
Acetosyringone	0,00	0,00	0,00
<b>syringol chaine oxygenée</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>

## ANNEXE 13 : Complément chapitre V. Identification GCxGC.

Figure 125: Identification des molécules sur chromatogramme 2D de la phase organique récupérée du test HMF190.

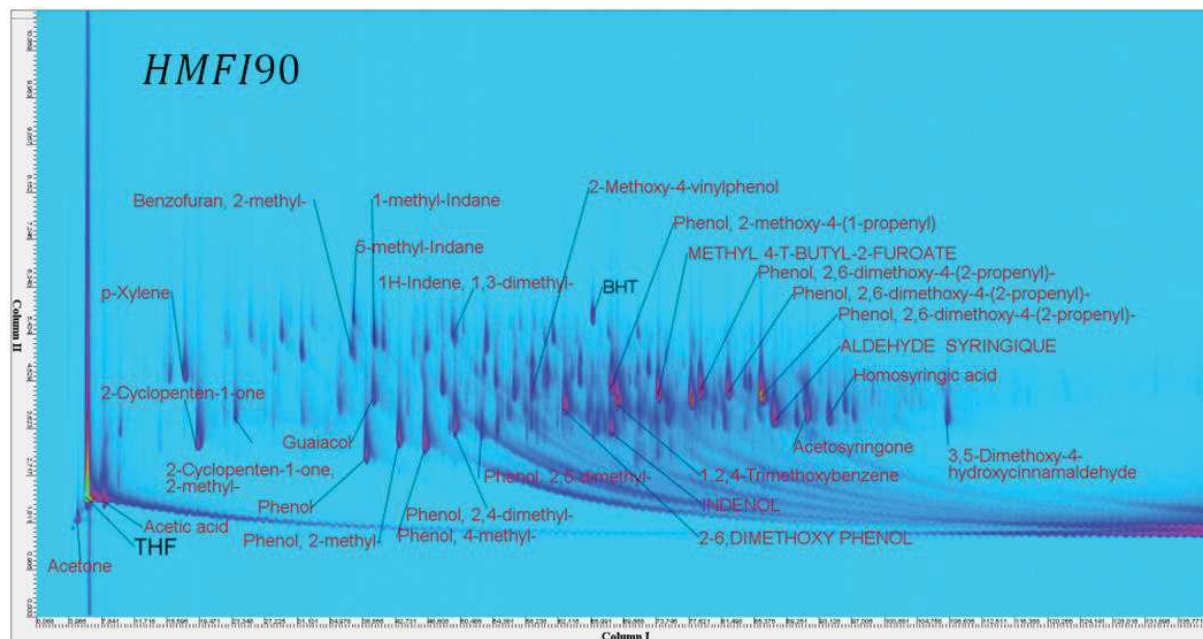


Figure 126: Identification des molécules sur chromatogramme 2D de la phase organique récupérée du test HMF190.

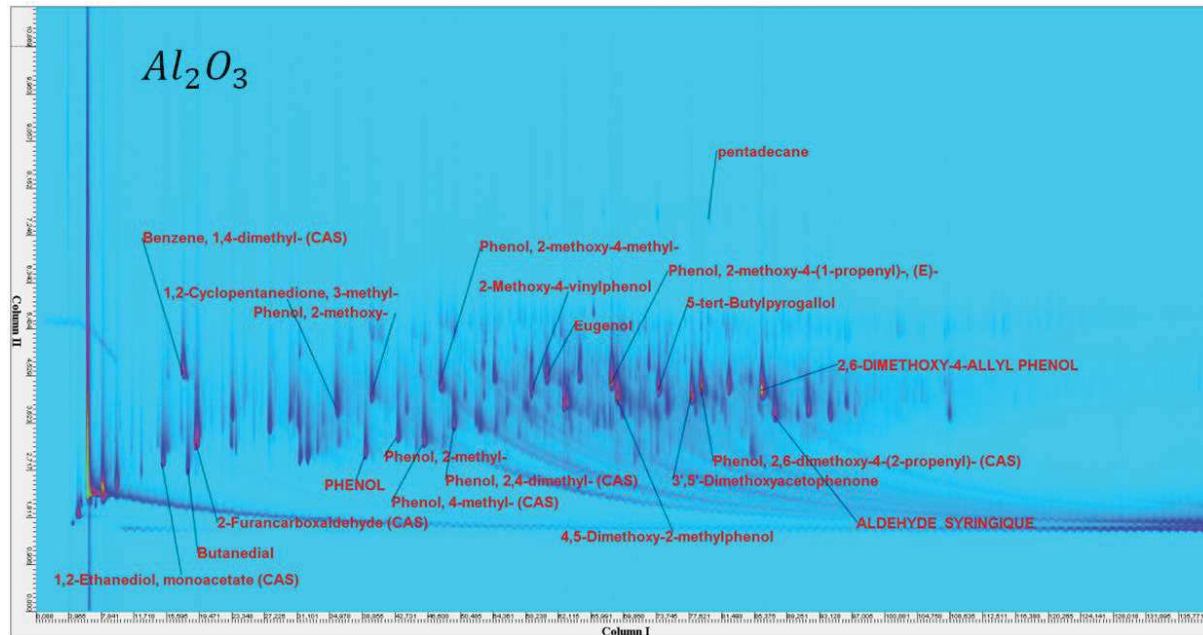
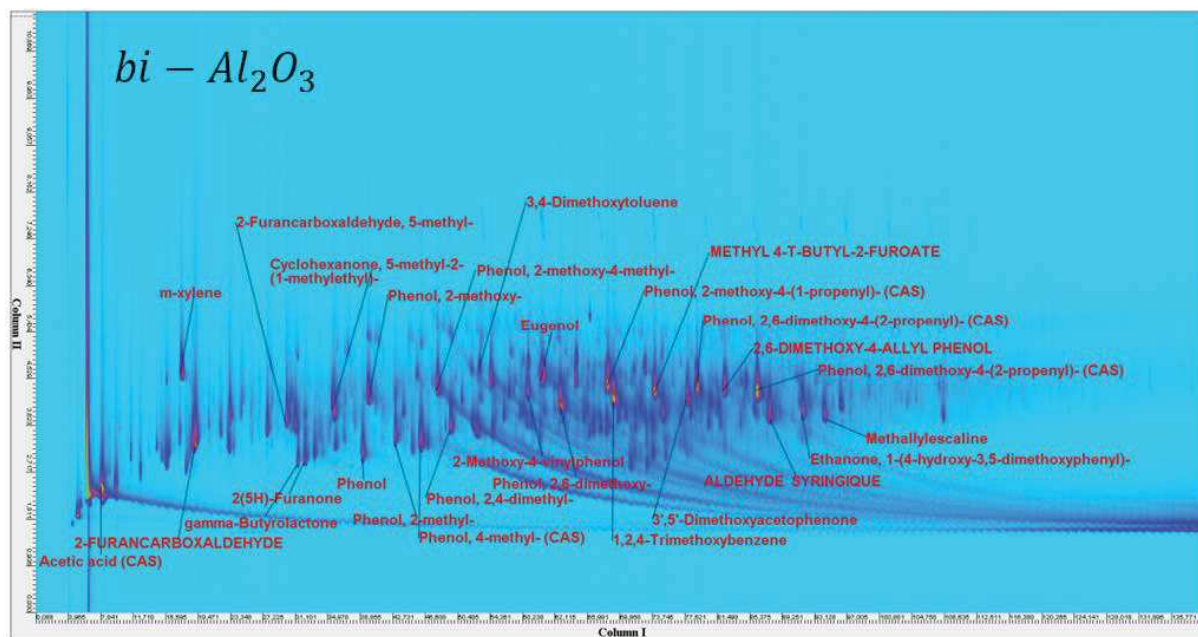
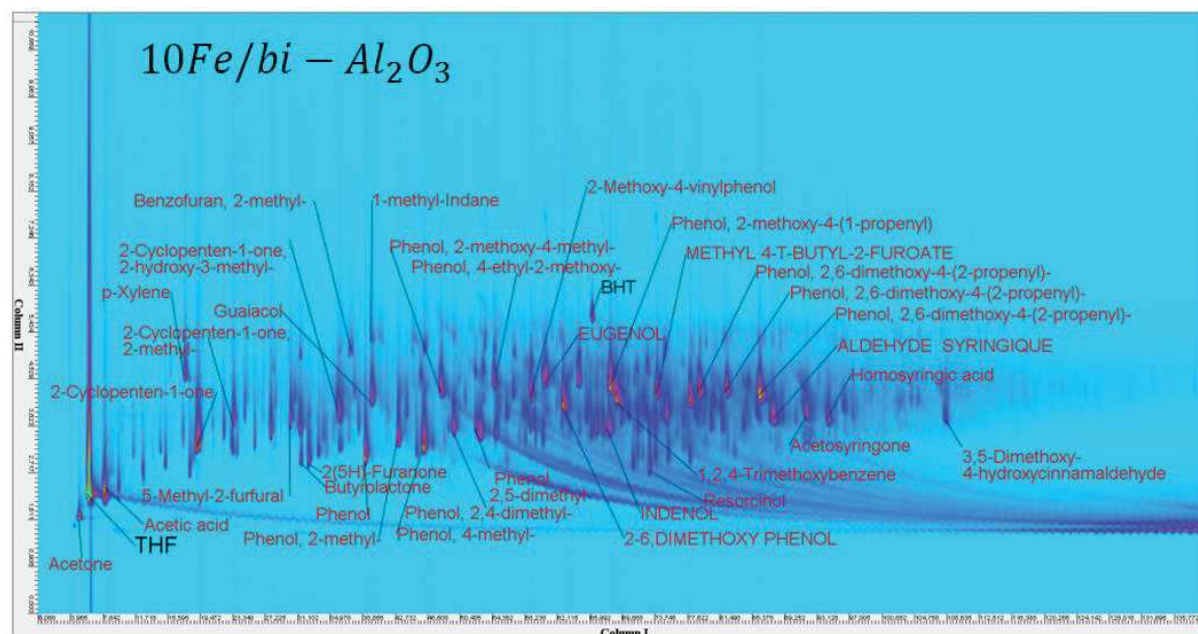


Figure 127: Identification des molécules sur chromatogramme 2D de la phase organique récupérée du test bi- $Al_2O_3$ .Figure 128: Identification des molécules sur chromatogramme 2D de la phase organique récupérée du test 10Fe/bi- $Al_2O_3$ .



---

## VIII - Liste de figures et tableaux

---



## Liste de figures

Figure 1: Variations de la concentration de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> et N <sub>2</sub> O pendant la période 900-1900. Reconstruction à partir des analyses sur des échantillons de glace de l'antarctique. (Adapté de <sup>2</sup> ). .....	9
Figure 2 : Schéma de la structure hiérarchisée de la biomasse lignocellulosique. ....	15
Figure 3: Exemple de organisation cellulaire d'un bois de conifère (gauche) et feuilli (droite) (adapté de <sup>12</sup> ). ....	16
Figure 4: Schéma de la distribution spatiale supramoléculaire des principaux polymères constituant la paroi primaire (gauche) et la paroi secondaire (droite) (adapté de <sup>13,14</sup> ). ....	16
Figure 5: Composition de la molécule de cellulose (adapté de <sup>19</sup> ). ....	17
Figure 6: Principaux carbohydrates composant les hémicelluloses (adapté de <sup>36</sup> ). ....	18
Figure 7: Trois monolignols élémentaires de la lignine avant (haut) et après (bas) son incorporation dans le polymère (adapté de <sup>39</sup> ). ....	19
Figure 8: Structure proposée pour une lignine de peuplier (adapté de <sup>53</sup> ). ....	20
Figure 9: Comparaison schématique des principales voies de valorisation thermochimique de la biomasse. Les valeurs des rendements en produits solides (brun), liquides (orange) et gazeux (bleu) sont indiqués, à titre approximatif, par la distribution de couleurs dans la barre qui accompagne à chaque procédé. ....	23
Figure 10: Rendements typiques pour les divers types de pyrolyse à 500°C (adapté de <sup>63</sup> ). ....	25
Figure 11: Phénoménologie de la réaction de PF d'une particule de biomasse : A gauche une image SEM de la structure microscopique du bois de hêtre, au milieu, un schéma de l'état intermédiaire de décomposition de la matrice (adapté de <sup>74</sup> ) et, à droite, les produits de décomposition. ....	28
Figure 12: Photographie d'haute vitesse du dégagement des aérosols lors de la volatilisation d'une goutte de cellulose (gauche) et image obtenue par microscopie SEM de la surface d'un filtre à fibres de verre placé à la sortie du réacteur de pyrolyse (droite) (adapté de <sup>80,81</sup> ). La barre d'échelle dans la figure A est égale à 100µm. ....	29
Figure 13: Schéma conceptuelle d'un procédé de pyrolyse. ....	32
Figure 14: Variation des rendements des produits de la PF du bois de peuplier avec la température (adapté de <sup>145</sup> ). ....	34
Figure 15: Rendements des différents gaz obtenus de la PF de pin, pour différentes valeurs de temps de séjour et température (adapté de <sup>155</sup> ). ....	35
Figure 16 : Composition d'une bio-huile typique issue de la PF de bois. ....	38
Figure 17: (A) Structure et fonctions d'une « unité » de LP de formule moléculaire (C <sub>76</sub> H <sub>67</sub> O <sub>21</sub> ) et masse moléculaire égal à 1315Da et, (B) deux possibles modèles des micelles formées par association de neuf unités de tétramères constituées par monolignols du type G (Adapté de <sup>180,185</sup> ). ....	39
Figure 18: Représentation schématique de l'évolution de la structure multiphasique de la bio-huile pendant le vieillissement. (adapté de <sup>168</sup> ). ....	41
Figure 19: applications de la bio-huile (adapté de <sup>116</sup> ). ....	42
Figure 20: Effet de la FHT sur la fraction d'oligomères des bio-huiles. La ligne bleue correspond à la bio-huile après test, les autres lignes correspondent aux bio-huiles après divers traitements de vieillissement accéléré (adapté de <sup>253</sup> ). ....	47
Figure 21: Impact du rapport B/C sur le taux de désoxygénation et le rendement liquide des bio-huiles catalytiques produites en présence de HZSM5 (adapté de <sup>307</sup> ). ....	51
Figure 22: Schéma de la stratégie d'amélioration et valorisation des bio-huiles de PF .....	54
Figure 23: Schéma conceptuel de la stratégie de posttraitement des vapeurs de PF. ....	55

Figure 24: Images SEM d'une particule du hêtre de 1mm (adapté de <sup>143</sup> ). .....	59
Figure 25: Observation SEM de l'écorce (à droite) et moelle (à gauche) d'une section de 29mm diamètre de tige de tournesol (centre) (adapté de <sup>331</sup> ). .....	60
Figure 26: Schéma général du procédé de pyrolyse flash à l'échelle pilote sous la configuration de double cyclone. A titre indicatif nous avons inclus les températures de sortie de vapeurs de chaque étage de la chaîne de condensation étagée.....	64
Figure 27: Schéma de la ligne d'échantillonnage utilisée à échelle pilote.....	66
Figure 28: Photographie (gauche) et schéma (droite) de l'unité de FHT à échelle pilote. Constatons que la photographie du module a été prise juste après fabrication du module et n'incorpore pas les modifications qui ont été effectués dans le système de chauffage et contrôle de la température.....	67
Figure 29: Schéma du dispositif de pyrolyse flash a échelle laboratoire après intégration du module de postraitements. La nomenclature correspond avec : 1, Alimentation biomasse ; 2, réacteur de PF ; 3, module de postraitements ; 4 et 5, système de condensation ; 6, compteur gaz ; 7, analyseur gaz.	70
Figure 30 : photographie du banc d'essais à échelle laboratoire (gauche) et, Schéma de l'unité de postraitements (droite). .....	71
Figure 31: Schéma du montage utilisé pour la régénération <i>in-situ</i> des chandelles filtrantes (gauche) et de catalyseurs (droite). Notons que dans cette figure nous représentons uniquement l'unité de postraitements.....	73
Figure 32: Image d'une chandelle avant utilisation (gauche) et détail au MEB de la surface de la membrane. ....	75
Figure 33: Schéma du réacteur (gauche) et photographie du dispositif ATG (droite).....	79
Figure 34 : Photographie du ballon de recollection principal du condenseur à échelle laboratoire après un test catalytique (gauche) et, produits après protocole de séparation (droite). ....	83
Figure 35 : Système de dosage de la teneur en eau dans des liquides par titration Karl Fischer (adapté de <sup>343</sup> ).....	83
Figure 36 : Chromatogramme en phase gazeuse couplé à un détecteur de masse (GC/MS) (adapté de <sup>343</sup> ).....	85
Figure 37 : Chromatogrammes GC/MS de la bio-huile référence (Ref-Hêtre) obtenu à échelle pilote par pyrolyse de la sciure du hêtre. Le chromatogramme (A) correspond à la solution mère D-ORG. Le chromatogramme (B) correspond à la dilution 1:10 de la solution mère D-ORG de la même bio-huile. Détail de la coelution des pics correspondants au LVG et methoxy-phénol (petit carré en figure B)..	86
Figure 38: Chromatogramme bidimensionnel obtenu par GCxGC-FID correspondant à la bio-huile référence (Ref-Hêtre) obtenu à échelle pilote par pyrolyse de la sciure du hêtre (principale). Grandissement des pics correspondant avec le Levoglucosan et le methoxy-eugénol (détail à droite) .....	87
Figure 39 : Cliché et schéma de la chaîne d'analyse SEC-MALS. ....	88
Figure 40 : Schéma de la cellule de mesure du détecteur MALS et du phénomène de diffusion dans le détecteur (carré supérieur). ....	89
Figure 41: Principe de fonctionnement du refractomètre différentiel (DRI).....	90
Figure 42 : Valeurs du paramètre (dn/dc) déterminées à T0+2h et son évolution au cours du temps.	92
Figure 43 : Chromatogrammes LS (continu) et DRI (pointillé) correspondants aux échantillons de LP (bleu) et BO (rouge). La ligne discontinue (jeune) délimite l'intervalle d'intégration. Notons que les signaux LS montrés correspondent avec le signal enregistré par une photodiode sans filtre interférométrique. ....	93

Figure 44 : Chromatogrammes DRI (continu) et distribution masse molaire (pointille) obtenus pour l'échantillon de LP (bleu) et BO (rouge). .....	95
Figure 45 : chromatogrammes LS (continu) et RI (discontinu), et courbe de la distribution de la masse molaire (pointillé) pour l'échantillon de HP. Les divisions correspondent aux différents intervalles d'intégration.....	96
Figure 46 : Schéma conceptuel des réactions secondaires à l'intérieur de l'unité de FHT. ....	99
Figure 47: Distribution des EAA (exprimée en % sur le total analysé) pour les échantillons de biomasse, char-cy et char-FHT. ....	104
Figure 48 : Distribution granulométrique des échantillons de biomasse, de charbon du cyclone et du char-FHT récupérés après le test SFS400 à échelle pilote.....	105
Figure 49 : Perte de charge totale mesurée entre l'entrée et la sortie du FHT pour les expériences à échelle pilote et laboratoire conduites dans l'étude de la FHT. ....	105
Figure 50 : Etat de la chandelle filtrante après le test SFS400. ....	106
Figure 51 : Etat de la chandelle filtrante après les séries $\mu$ -SFS (gauche) et $\mu$ -BW (droite). Notons que les fragments de charbon détachés de la chandelle lors de son extraction du carter du filtre ont été récupérés et pesés. La masse de ces fragments a été additionnée à la masse du charbon totale récupérée sur le filtre ( $m_{\text{char-FHT}}$ ). ....	106
Figure 52: Distribution granulométrique des échantillons de char-FHT récupérés après les séries $\mu$ -SFS et $\mu$ -BW. Dans le deux cas la médiane de la distribution.....	107
Figure 53 : Concentration volumiques instantanées pour l'ensemble des tests menés à échelle pilote. ....	110
Figure 54 : Variations des rendements de la somme des étages (F1+F3) et (F2+F4+Légers) pour les tests de FHT. ....	111
Figure 55 : Rendements des produits (gauche) et composition volumiques (droite) pour l'ensemble des tests FHT conduits à échelle laboratoire. Le rapport CO/CO <sub>2</sub> a été calculé à partir des compositions volumiques de deux gaz.....	113
Figure 56 : Impact des réactions hétérogènes sur la fraction organique volatile analyse par GC/MS des bio-huiles. ....	115
Figure 57 : Courbes RI et distribution de la masse molaire déterminée par la méthode SEC-MALS pour les bio-huiles obtenus de la série $\mu$ -BW, ( $\mu$ BW-1=violet, $\mu$ BW-3=vert, $\mu$ BW-5=bleu).....	117
Figure 58: Courbes RI et distribution de la masse molaire déterminée par la méthode SEC-MALS pour les bio-huiles obtenus de la série $\mu$ -SFS, ( $\mu$ SFS-1=violet, $\mu$ SFS-3=vert, $\mu$ SFS-5=bleu).....	117
Figure 59 : A gauche schéma du FHT et, à droite, photo de l'intérieur du FHT après un test d'une durée de 5 heures et pour une quantité totale de 500g de biomasse BW (<500 $\mu$ m). ....	120
Figure 60 : Résultats des tests de perméabilité à échelle laboratoire pour la chandelle filtrante dans l'état neuf, pendant une série des tests consécutifs et après régénération. ....	121
Figure 61 : Photographie de la chandelle utilisée dans la série $\mu$ -BW après grattage du dépôt formé en surface de la membrane filtrante.....	122
Figure 62: Profils (-dT <sub>G</sub> ) obtenus par combustion sous air de un échantillon de charbon récupéré de la surface du FHT après la série $\mu$ -BW et, d'un échantillon du dépôt formé sur la surface du FHT après exposition aux vapeurs du hêtre. ....	123
Figure 63 : Impact de la régénération au four sur la perte de charge au cours du test de FHT. Les deux tests ont été menés avec du BW (750-2000). Les conditions opératoires du réacteur de PF et du FHT peuvent être considérées identiques entre les deux tests. ....	124

Figure 64: Cliché MEB de la surface d'une chandelle après sa régénération au four à moufle. Cette chandelle a été utilisée dans un totale de 5 test (500g de biomasse) du type BW (750-2000 $\mu\text{m}$ ) avant sa régénération. Les flèches orange indiquent la fissure.....	126
Figure 65 : Cliché au MEB de la surface externe de la membrane filtrante après deux cycles d'utilisation-régénération et un totale de 800g de biomasse BW (750-2000). Afin de pouvoir identifier plus facilement les différentes éléments de la figure nous avons incorporé une grille énumérée.....	128
Figure 66 : Superposition des cartographies EDX sur le cliché MEB originale pour les différentes éléments inorganiques majoritaires. Colonne de gauche dans un ordre descendant : Si, Mg. Colonne de droite dans un ordre descendant : O, Ca. ....	129
Figure 67 : Superposition des cartographies EDX sur le cliché MEB originale pour les différentes éléments inorganiques majoritaires. Colonne de gauche dans un ordre descendant : K, P. Colonne de droite dans un ordre descendant : Na, Fer. ....	130
Figure 68 : Analyse TPD-NH <sub>3</sub> pour la zéolite HMFI90 (violet) et la zéolite ZSM-15 (bleu). ....	137
Figure 69 : Répartition de la cérine dans le profil d'un pellet de 20CeO <sub>2</sub> /HMFI90 déterminée au MEB par cartographie EDX. ....	138
Figure 70 : Cliché MEB de la surface d'un pellet de 20CeO <sub>2</sub> -HMFI90. Le carré en pointille indique l'aire agrandie.....	139
Figure 71 : Evolution de la production massique instantanée des gaz au cours des tests de référence (vide-460 et vide-500) et tests catalytiques (100-20-460 et 100-20-500). ....	142
Figure 72 : Impact de conversion catalytique des vapeurs de PF sur le taux de désoxygénation et le rendement organique des bio-huiles. ....	144
Figure 73 : Impact de conversion catalytique des vapeurs de PF sur le pouvoir calorifique supérieur (PCS). Les valeurs de PCS ont été calculées à partir de la relation de channiwala <sup>56</sup> .....	145
Figure 74 : Impact du WHSV sur les rendements des principaux produits de pyrolyse. Les points creux correspondent aux tests du groupe (B/C)=2 et les points pleins à (B/C)=5. ....	149
Figure 75 : Distribution sur un diagramme de Van Krevelen des bio-huiles obtenues dans cette étude. Le rapport (H/C) et (O/C) ont été calculés à partir de la composition molaire (en base anhydre). ...	150
Figure 76 : Impact du WHSV sur le pouvoir calorifique supérieure (PCS) représenté en fonction du rendement organique des bio-huiles. ....	151
Figure 77 : Rendements des groupes de molécules quantifiées par GC/MS. L'incertitude expérimentale a été déterminée à partir de deux répétitions du test 100-20-460.....	152
Figure 78 : Plan et nomenclature pour les quatre séries et 12 tests menés dans cette étude. ....	154
Figure 79: Profil (-dTG) pour un échantillon constitué d'entre 4-6 pellets de catalyseur recuperé après le test 100-20-500 de la section precedente. L'analyse a été effectuée suivant le protocole DEGAZ+COMB. ....	155
Figure 80 : Suivi de la température d'entrée et de sortie des gaz du réacteur catalytique et des flux molaires d'O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO lors de la régénération in-situ du catalyseur avant la série D4. Les lignes discontinues (rouge) correspondent avec la consigne fixée pour l'oxygène.....	156
Figure 81: Photographies des pellets de HMFI90 avant (gauche) et après (droite) la troisième régénération effectuée après la série D3. Les images inferieures correspondent au premier panier de catalyseur situé au début du lit catalytique, tandis que les supérieures correspondent au deuxième panier situé en continuation du premier. ....	156
Figure 82 : Rendements des produits de pyrolyse pour les séries D1 (bleu) et D4 (rouge) représentés en fonction du rapport B/C. ....	157

Figure 83 : Rendements des gaz pour les séries D1 (bleu) et D4 (rouge), représentés en fonction du rapport massique B/C.....	158
Figure 84 : Distribution sur un diagramme de Van Krevelen des bio-huiles de la série D1 (vert) et D4 (rouge). La double flèche pointillée (B/C) indique le sens de variation de ce paramètre. ....	160
Figure 85 : Concentration (exprimée en $\mu\text{g/g}$ de bio-huile totale) des groupes quantifiés par la méthode GC/MS. Les tests de la série D1 sont affichée en vert, tandis que les tests de la série D4 en rouge. ....	162
Figure 86: Evolution de la production de $\text{H}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_4$ au cours de test. A titre indicatif nous avons inclus les résultats correspondants au test de référence vide-500. ....	164
Figure 87 : Diagramme de Van Krevelen illustrant l'impact de la méthode d'intégration de la phase active sur la composition élémentaire des bio-huiles.....	165
Figure 88 : Schéma de la stratégie catalytique utilisée.....	172
Figure 89 : Impact du traitement de hiérarchisation sur le volume poreux des pellets d'alumine utilisés dans cette étude. (Source : CTI). ....	174
Figure 90: Clichés au MEB (grossissement x300) de l'impact du traitement hiérarchisation sur les pellets d'alumine gamma. ....	174
Figure 91 : Impact de l'imprégnation du fer sur l'aspect des pellets de bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pellets de bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (gauche), 2%Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (centre) et 10%Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (droite). ....	175
Figure 92 : Images TEM du catalyseur 10%Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ avant pyrolyse. Les zones sélectionnées pour l'analyse EDX sont indiqués par des flèches.....	176
Figure 93 : Impact de la hiérarchisation et de l'imprégnation du fer sur l'acidité déterminée par TPD- $\text{NH}_3$ . A titre indicatif nous avons inclus la courbe de désorption obtenue pour la HMF190. ....	177
Figure 94 : Evolution de la production instantanée des gaz (exprimée en g/h) au cours de test. ....	181
Figure 95: Vue 3D et 2D des chromatogrammes bidimensionnelles obtenus par GCxGC pour les tests $\text{Al}_2\text{O}_3$ et HMF190.....	185
Figure 96 : Vue 3D et 2D des chromatogrammes bidimensionnelles obtenus par GCxGC pour les tests $\text{Al}_2\text{O}_3$ et bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	186
Figure 97 : Vue 2D et 3D des chromatogrammes bidimensionnelles obtenus par GCxGC pour les tests bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ et 10Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ....	187
Figure 98 : Résultats SEC-MALS. La correspondance des couleurs est définie par : bleu= $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vert=2Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , rouge=bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , marron=2Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , noir=10Fe/bi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ....	188
Figure 99 : Impact de la porosité et de l'intégration du fer sur les courbes (dM/dT) obtenues lors de l'étape de combustion.....	191
Figure 100 : Résultats de l'analyse élémentaire (exprime en % massique sur base anhydre) des pellets de catalyseurs récupérés du premier panier après test. ....	192
Figure 101 : Stratégie pour le traitement en cascade des vapeurs de PF.....	193
Figure 102 : Evolution de la production instantanée des $\text{H}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_4$ (exprimée en g/h) au cours du test « cascade-1 ». ....	194
Figure 103 : Pouvoir calorifique supérieur (PCS) de la fraction organique des bio-huiles représenté en fonction du rendement organique.....	195
Figure 104: Schéma procédé de PF et synthèse des voies de valorisation de bio-huiles. ....	205
Figure 105: Mécanisme directe et indirecte de décomposition du polymère de cellulose (adapté de <sup>386</sup> ).....	210
Figure 106: Energie des principaux liaisons ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) dans structure de lignine (adapté de <sup>52</sup> ). ....	212

Figure 107: Comparaison entre le profil $-(dTG)$ obtenu expérimentalement (cercles) et des profils obtenus par simulation pour le cas de la sciure de hêtre lors d'une montée en température de $5^{\circ}C/min$ (adapté de <sup>399</sup> ). .....	213
Figure 108: Clichés SEM. (A) et (B) d'une coupe transversale du bois de hêtre illustrant les modifications dans la structure cellulaire après pyrolyse lente à $460^{\circ}C$ . (adapte de <sup>411</sup> ). Images avant (C) et après (D) pyrolyse flash à $450^{\circ}C$ d'une particule de hêtre (adapte de <sup>412</sup> ). .....	214
Figure 109: Caractérisation par spectroscopie à rayons-X (STXM) du $Ca^{2+}$ dans la structure de "red canary grass" après traitement thermique à $400^{\circ}C$ (adapté de <sup>356</sup> ). La barre d'échelle représente $5\mu m$ . .....	215
Figure 110: Séquences de déshydratation des différents tri hydroxydes d'aluminium dans l'air (adapté de <sup>317</sup> ). .....	217
Figure 111: Exemple des structures de quatre types de zéolites (dans un ordre descendant : faujasite ou zéolites X, Y ; zéolite ZSM-12 ; zéolite ZSM-5 ou silicate 1 ; zéolite Theta-1 ou ZSM-22) et ses systèmes microporeux avec dimensions (adapté de <sup>424</sup> ). .....	218
Figure 112: Exemple des sites acides de Brönsted <sup>431</sup> . .....	219
Figure 113: Solution mères préparées pour la détermination de la valeur du $dn/dc$ . .....	229
Figure 114: Chromatogrammes LS (continu) et DRI (pointille) obtenus pour l'échantillon de LP (bleu) et FO (rouge). La ligne discontinue (jeune) délimite l'intervalle d'intégration. ....	230
Figure 115: Définitions et méthode de calcul du taux de recouvrement. ....	230
Figure 116: Evolution de la perte de char et les concentrations de gaz au cours de la régénération. ....	233
Figure 117: Evolution des températures à l'intérieur de l'unité de FHT au cours de la régénération. ....	233
Figure 118 : Capture des pellets d'alumine avant (gauche) et après son utilisation (droite). ....	236
Figure 119 : Rendements des composés organiques identifiés et quantifiés par GC/MS. ....	238
Figure 120 : Chromatogrammes RI et LS (vide-460=vert, i-460=bleu, vide-500=noir, i-500=rouge). ..	240
Figure 121: Aspect visuel des pellets de catalyseur par panier après un test de catalyse. ....	242
Figure 122: Représentation schématisée des deux configurations du système de condensation utilisées à échelle laboratoire. Le système (A) correspond avec le système simple d'un seul étage utilisé systématiquement au cours des travaux de thèse. Le système (B) correspond à la nouvelle configuration de deux étages F1 et F2 utilisée pour le fractionnement de la composition des bio-huiles. ....	244
Figure 123: Distribution de produits de pyrolyse. Les lignes en gras identifient chaque étage de condensation. ....	245
Figure 124: Distribution des différents groupes de molécules quantifiées par la méthode GC/MS entre les étages F1 et F2. ....	247
Figure 125: Identification des molécules sur chromatogramme 2D de la phase organique récupérée du test HMFI90. ....	254
Figure 126: Identification des molécules sur chromatogramme 2D de la phase organique récupérée du test HMFI90. ....	254
Figure 127: Identification des molécules sur chromatogramme 2D de la phase organique récupérée du test bi-AL2O3. ....	255
Figure 128: Identification des molécules sur chromatogramme 2D de la phase organique récupérée du test 10Fe/bi-AL2O3. ....	255



## Liste de tableaux

Tableau 1: Classification des différentes ressources de biomasse. ....	11
Tableau 2 : Distribution des constituants polymériques pour les différents types de biomasse lignocellulosique. (adapté de <sup>15</sup> ). ....	17
Tableau 3 : Types et fréquences des liaisons intramoléculaires dans le polymère de lignine de feuillis et résineux (adapte de <sup>49-52</sup> ). ....	20
Tableau 4 : Résultats de l'analyse immédiate, composition élémentaire et distribution des éléments inorganiques déterminés pour trois groupes différentes de biomasse en comparaison à la tourbe et au charbon bitumineux (adapté de <sup>15,55</sup> ). ....	22
Tableau 5 : Principales réactions chimiques mises en jeu lors de la réaction de gazéification. L'enthalpie de réaction $\Delta H_{298^\circ}$ est exprimée en kJ/mol. ....	24
Tableau 6 : Principaux produits obtenus de la conversion individuelle des polymères constituants CHL (adapté de <sup>59,72,73</sup> ). Les produits majoritaires sont indiqués en police gras. ....	27
Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques et composition élémentaire d'une biomasse modèle (bois) et d'une bio-huile issue de la PF de bois, comparées à celles des carburants conventionnels (adapté de <sup>191</sup> ). ....	40
Tableau 8 : Propriétés physique-chimiques de deux biomasses utilisées dans cette étude et protocoles analytiques. ....	60
Tableau 9 : Définitions et calculs du dosage par la méthode de Van Soest. ....	61
Tableau 10 : Proportions des polymères constituants de la biomasse par la méthode Van Soest. ....	62
Tableau 11 : Diamètres caractéristiques et nomenclature pour les différentes distributions granulométriques. Tous les résultats sont exprimés en $\mu\text{m}$ . ....	63
Tableau 12 : Définitions des produits de pyrolyse à échelle pilote. ....	68
Tableau 13 : Calcul des rendements des produits de pyrolyse à échelle pilote. ....	69
Tableau 14 : Définitions des rendements des produits de pyrolyse à échelle laboratoire. ....	74
Tableau 15 : Calcul des rendements des produits de pyrolyse à échelle laboratoire. ....	74
Tableau 16 : Principaux dimensions et paramètres opératoires des modules de postraitements à échelle pilote et laboratoire. ....	75
Tableau 17 : Nomenclature et photographies des principaux matériaux catalytiques utilisés dans cette étude. Les teneurs en métal sont exprimées en % par rapport au poids total du catalyseur. ....	76
Tableau 18 : Principales caractéristiques des microscopes électroniques utilisés pour l'analyse des chandelles filtrantes et catalyseurs. MEB : microscopie électronique à balayage, HRTEM : microscopie électronique en transmission à haute résolution. ....	78
Tableau 19 : Paramètres opératoires utilisées pour chaque programme d'analyse TG. Sauf indication contraire, dans tous les programmes nous avons utilisé un débit de gaz égal à $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	80
Tableau 20 : Stratégie analytique utilisée dans cette étude. Le pourcentage (exprimé sur base brute) correspond à une bio-huile issue de la PF (non-catalytique) de bois du hêtre. ....	82
Tableau 21 : Espèces majoritaires identifiées par GC/MS dans une bio-huile de PF. ....	87
Tableau 22 : Nomenclature et description des échantillons utilisés pour la validation du protocole SEC-MALS. ....	90
Tableau 23 : Teneur en LP obtenu pour le HP et FO. Le ratio de précipitation correspond à la masse d'échantillon sur le volume d'eau utilisé (g/ml). Le rendement en pertes est défini comme la masse de produit collé sur les parois de la verrerie utilisée. ....	91



Tableau 24: Taux de recouvrement du pic 1 (R1) pour les échantillons bruts de HP et FO et ses extraits de LP correspondants.....	94
Tableau 25 : Valeurs moyens de la masse molaire et du rayon de giration déterminés dans l'intervalle correspondante au pic1 pour les quatre échantillons. ....	95
Tableau 26 : Paramètres opératoires pour l'ensemble des tests conduits à échelle pilote et laboratoire.....	101
Tableau 27 : Caractérisation physique-chimique des charbons collectés après les séries $\mu$ -BW et $\mu$ -SFS. ....	103
Tableau 28 : Rendements des produits de pyrolyse et gaz calculés pour l'ensemble des tests à échelle pilote. ....	108
Tableau 29 : Rendements des liquides des différents étages du système de condensation des vapeurs de pyrolyse pour l'ensemble des tests effectués à échelle pilote. Les rendements sont exprimés en % (sur biomasse brute). ....	110
Tableau 30 : Résultats des taux de recouvrement du pic-LP, masse molaires (nombre et masse) et indice de polydispersion (IPD) obtenus pour les tests 1, 3 et 5 des séries $\mu$ -BW et $\mu$ -SFS. ....	116
Tableau 31 : Impact de l'utilisation de la chandelle sur la valeur de perméabilité ( $b_{FHT}$ ) de la chandelle. ....	121
Tableau 32 : Nomenclature et description des échantillons utilisés pour l'étude de la nature du dépôt formé sur la surface du FHT. ....	122
Tableau 33 : Impact du protocole de régénération (ex-situ et in-situ) sur la valeur de perméabilité de la chandelle. ....	127
Tableau 34 : Principales propriétés des catalyseurs utilisés dans cette étude. ....	136
Tableau 35 : Estimation de la valeur d'acidité totale pour la HMF190. (u.a.)=Unités arbitraires.....	137
Tableau 36 : Paramètres opératoires et nomenclature pour les quatre tests de cette étude. ....	140
Tableau 37 : Effets de la conversion catalytique des vapeurs de PF à deux températures sur les rendements des produits de pyrolyse. Les valeurs d'écart-type montrées ont été calculées à partir de deux répétitions du test 100-20-460.....	141
Tableau 38 : Taux de conversion des groupes des molécules quantifiées par GC/MS sur un lit de pellets de HMF190 à deux températures 460 et 500°C. ....	146
Tableau 39 : Paramètres opératoires utilisés pour l'ensemble des tests de l'étude WHSV. L'écart existant entre les valeurs du débit de biomasse visées (200, 100 et 50 g.h <sup>-1</sup> ) et les valeurs finalement obtenues est dû aux incertitudes de l'étalonnage de la vis de dosage.....	147
Tableau 40 : Rendements des principaux produits de pyrolyse pour l'ensemble des tests de cette étude. ....	148
Tableau 41 : Composition élémentaire en % massique (sur base anhydre). ....	150
Tableau 42 : Nomenclature et paramètres opératoires. ....	154
Tableau 43 : Composition élémentaire en % massique (sur base anhydre) et valeur du pouvoir calorifique supérieur calculée à partir de la relation de channiwala. ....	159
Tableau 44 : Nomenclature et paramètres opératoires utilisés pour cette étude. ....	163
Tableau 45 : Impact de la méthode d'incorporation de la phase active sur les rendements des produits de pyrolyse.....	164
Tableau 46 : Impact de la méthode d'incorporation de la phase active sur les groupes des molécules quantifiés par GC/MS. ....	166
Tableau 47 : Principaux propriétés de catalyseurs utilisés dans cette étude. ....	173

Tableau 48 : Estimation de la valeur d'acidité totale pour certains des catalyseurs utilisés dans cette étude. A titre indicatif nous avons inclus les résultats pour la ZSM-15 et la HMF190. ....	177
Tableau 49 : Paramètres opératoires utilisés pour l'étude de l'influence de la porosité et taux d'imprégnation du fer dans la porosité de catalyseurs.....	178
Tableau 50 : Impact de la porosité et de l'incorporation du fer sur les rendements des principaux produits de pyrolyse et la surface spécifique de catalyseurs avant et après catalyse.....	179
Tableau 51: Composition élémentaire en % massique (sur base anhydre) et valeur du pouvoir calorifique supérieur calculée à partir de la relation de channiwala. La composition élémentaire du test $\text{Al}_2\text{O}_3$ correspond à une seule mesure. ....	182
Tableau 52 : Impact de la modification de la porosité du catalyseur et de l'incorporation du Fer sur les groupes des molécules analysés et quantifiés par GC/MS. ....	184
Tableau 53 : Taux de recouvrement par intervalle calculés par la méthode SEC-MALS.....	189
Tableau 54 : Masse molaire moyenne (en KDa ou $10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ ) de chaque intervalle calculée par la méthode SEC-MALS.....	189
Tableau 55 : Pourcentage de perte de masse obtenu par analyse TG des pellets des catalyseurs. Toutes les valeurs sont exprimées en % par rapport à la masse de catalyseur initiale. ....	190
Tableau 56: Composition élémentaire en % massique (sur base anhydre). ....	195
Tableau 57 : Taux de conversion de groupes de molécules quantifiés par GC/MS pour le test « cascade-1 », le test $20\text{CeO}_2\text{-HMF190}$ et le test $10\text{Fe/bi-Al}_2\text{O}_3$ . ....	196
Tableau 58: Taux de recouvrement total et par intervalle et, masse molaire moyenne calculés par la méthode SEC-MALS. ....	196
Tableau 59 : Conditions et spécifications des méthodes d'injection en GC/MS.....	221
Tableau 60 : Conditions et spécifications des méthodes d'injection en GCxGC. ....	221
Tableau 61 : Liste de molécules identifiées et quantifiées par la méthode GC/MS. ....	222
Tableau 62 : Eléments constitutifs de la chaîne SEC-MALS et conditions analytiques. ....	226
Tableau 63 : Gamme d'étalonnages des solutions préparées à partir de trois solutions mères pour la construction du droit d'étalonnage. ....	229
Tableau 64 : Résultat de l'étude menée pour la détermination de la valeur du paramètre $(dn/dc)$ et son évolution au cours du temps. Les valeurs du paramètre $(dn/dc)$ sont exprimées en $\text{mL/g}$ . ....	230
Tableau 65 : Nomenclature et conditions opératoires utilisées dans cette section.....	234
Tableau 66 : Calcul de la porosité du lit de catalyseur.....	235
Tableau 67 : Rendements (exprimes en % sur biomasse brute) des principaux produits de pyrolyse. ....	236
Tableau 68 : Rendement en coke et composition élémentaire mesuré pour un échantillon de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Le pourcentage en oxygène n'a pas été inclus. Le protocole suivi pour l'analyse élémentaire du coke est détaillé dans l'ANNEXE 9. ....	236
Tableau 69 : Composition élémentaire en % massique (sur sec).....	237
Tableau 70 : Impact de la température sur la fraction GC/MS des bio-huiles. En police gras les molécules dont rendement % est supérieur au 5% dans le test vide-460.....	237
Tableau 71 : Impact du garnissage non-catalytique sur la fraction volatile des bio-huiles. En police gras les molécules dont rendement % a été supérieur au 5% dans le test vide-460.....	238
Tableau 72 : Taux de recouvrement, masse molaire moyenne, rayon de giration et indice de polydispersion pour les quatre échantillons. ....	239
Tableau 73 : Condition opératoires utilisées.....	242

Tableau 74 : Teneur en carbone et hydrogène (exprimée sur base anhydre) obtenue pour les pellets de catalyseurs de trois paniers.....	243
Tableau 75: Nomenclature et propriétés physique chimiques des produits liquides récupérés dans le test de condensation étagée. Le PCS a été déterminé à partir de la relation de Channiwala.....	246



---

## IX - Références bibliographiques

---

- (1) IPCC, Climate Change 2014: Synthesis Report: Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 Pp.
- (2) Carbon and Other Biogeochemical Cycles (Chapter 6) - Climate Change 2013 – The Physical Science Basis <https://www.cambridge.org/core/books/climate-change-2013-the-physical-science-basis/carbon-and-other-biogeochemical-cycles/10D7F863C0763DC257614CA4C81C7FE9> (accessed Sep 22, 2017).
- (3) Rapport ADEME 2016 : Couts Des Énergies Renouvelables En France.
- (4) Zinoviev, S.; Müller-Langer, F.; Das, P.; Bertero, N.; Fornasiero, P.; Kaltschmitt, M.; Centi, G.; Miertus, S. Next-Generation Biofuels: Survey of Emerging Technologies and Sustainability Issues. *ChemSusChem* **2010**, 3 (10), 1106–1133.
- (5) Rathmann, R.; Szklo, A.; Schaeffer, R. Land Use Competition for Production of Food and Liquid Biofuels: An Analysis of the Arguments in the Current Debate. *Renew. Energy* **2010**, 35 (1), 14–22.
- (6) Tomei, J.; Helliwell, R. Food versus Fuel? Going beyond Biofuels. *Land Use Policy* **2016**, 56, 320–326.
- (7) Koizumi, T. Biofuels and Food Security. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 52, 829–841.
- (8) Shen, Y.; Jarboe, L.; Brown, R.; Wen, Z. A Thermochemical–Biochemical Hybrid Processing of Lignocellulosic Biomass for Producing Fuels and Chemicals. *Biotechnol. Adv.* **2015**, 33 (8), 1799–1813.
- (9) Li, Z.; Fernie, A. R.; Persson, S. Transition of Primary to Secondary Cell Wall Synthesis. *Sci. Bull.* **2016**, 61 (11), 838–846.
- (10) AZCÓN-BIETO, J. y TALÓN, M.; Interamericana-McGraw-Hill, Madrid. *Fundamentos de Fisiología Vegetal*, 2000th ed.; Interamericana-McGraw-Hill, Madrid.: madrid.
- (11) Salmon, S.; Hudson, S. M. Crystal Morphology, Biosynthesis, and Physical Assembly of Cellulose, Chitin, and Chitosan. *J. Macromol. Sci. Part C* **1997**, 37 (2), 199–276.
- (12) Pierre, F. *Traitement Thermique Du Bois En Vue de Sa Valorisation Énergétique : Effet de l'intensité de Traitement Sur La Composition Chimique, Les Propriétés Énergétiques et La Résilience Mécanique*; Paris, AgroParisTech, 2011.
- (13) Scheller, H. V.; Ulvskov, P. Hemicelluloses. *Annu. Rev. Plant Biol.* **2010**, 61 (1), 263–289.
- (14) Wang, S.; Dai, G.; Yang, H.; Luo, Z. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Mechanism: A State-of-the-Art Review. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, 62, 33–86.
- (15) McKendry, P. Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass. *Bioresour. Technol.* **2002**, 83 (1), 37–46.
- (16) Irvine, J. C.; Hirst, E. L. LXIV.—The Constitution of Polysaccharides. Part VI. The Molecular Structure of Cotton Cellulose. *J. Chem. Soc. Trans.* **1923**, 123 (0), 518–532.
- (17) Chu, S. S. C.; Jeffrey, G. A. The Refinement of the Crystal Structures of  $\beta$ -d-Glucose and Cellobiose. *Acta Crystallogr. B* **1968**, 24 (6), 830–838.
- (18) W. N. HAWORTH , E. L. HIRST & H. A. THOMAS. Nature 126, 438-438. The Existence of the Cellobiose Residue in Cellulose (accessed Sep 1, 2017).
- (19) Ben Hamou, K. *Extraction de Nanofibrilles de Cellulose à Structure et Propriétés Contrôlées : Caractérisation, Propriétés Rhéologiques et Application Nanocomposites*; Grenoble Alpes, 2015.
- (20) Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (22), 3358–3393.
- (21) Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (6), 3479–3500.
- (22) Marchessault, R. H.; Sundararajan, P. R.; others. Cellulose. the Polysaccharides. *The polysaccharides* **1983**, 2, 11–95.
- (23) Gardner, K. H.; Blackwell, J. The Structure of Native Cellulose. *Biopolymers* **1974**, 13 (10), 1975–2001.
- (24) Atalla, R. H.; VanderHart, D. L. The Role of Solid State  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy in Studies of the Nature of Native Celluloses. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, 15 (1), 1–19.

- (25) Atalla, R. H.; VanderHart, D. L. Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. *Science* **1984**, *223*, 283–286.
- (26) Fengel, D.; Stoll, M. Crystals of Cellulose Grown from TFA Solution. *Wood Sci. Technol.* **1989**, *23* (1), 85–94.
- (27) Purz, H. J.; Graf, H.; Fink, H. P. Electron Microscopic Investigations of Fibrillar and Coagulation Structures of Cellulose. *Papier* **1995**, *49* (12), 714–+.
- (28) Ding, S.-Y.; Himmel, M. E. The Maize Primary Cell Wall Microfibril: A New Model Derived from Direct Visualization. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (3), 597–606.
- (29) Hebert, J. J.; Muller, L. L. An Electron Diffraction Study of the Crystal Structure of Native Cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18* (11), 3373–3377.
- (30) Ahmed, A. U.; Ahmed, N.; Aslam, J.; Butt, N. M.; Khan, Q. H.; Atta, M. A. Neutron Diffraction Studies of the Unit Cell of Cellulose II. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14* (9), 561–564.
- (31) Himmel, M. E.; Ding, S.-Y.; Johnson, D. K.; Adney, W. S.; Nimlos, M. R.; Brady, J. W.; Foust, T. D. Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production. *Science* **2007**, *315* (5813), 804–807.
- (32) Sjöström, E. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*; Gulf Professional Publishing, 1993.
- (33) Shen, D. K.; Gu, S.; Bridgwater, A. V. Study on the Pyrolytic Behaviour of Xylan-Based Hemicellulose Using TG–FTIR and Py–GC–FTIR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *87* (2), 199–206.
- (34) Balakshin, M.; Capanema, E.; Gracz, H.; Chang, H.; Jameel, H. Quantification of Lignin–Carbohydrate Linkages with High-Resolution NMR Spectroscopy. *Planta* **2011**, *233* (6), 1097–1110.
- (35) Lodish, H.; Berk, A.; Zipursky, L.; Matsudaira, P.; Baltimore, D.; Darnell, J. *Molecular Cell Biology*, 4th edition.; W. H. Freeman: New York, NY, 1999.
- (36) Fengel, D.; Wegener, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*; Walter de Gruyter, 1983.
- (37) Takahashi, N.; Koshijima, T. Ester Linkages between Lignin and Glucuronoxylan in a Lignin–Carbohydrate Complex from Beech (*Fagus Crenata*) Wood. *Wood Sci. Technol.* **1988**, *22* (3), 231–241.
- (38) Choi, J. W.; Choi, D.-H.; Faix, O. Characterization of Lignin–Carbohydrate Linkages in the Residual Lignins Isolated from Chemical Pulps of Spruce (*Picea Abies*) and Beech Wood (*Fagus Sylvatica*). *J. Wood Sci.* **2007**, *53* (4), 309–313.
- (39) Condassamy, O. *Valorisation d’une Lignine Alcaline Industrielle : Vers Le Développement de Nouveaux Synthons et Oligomères Bio-Sourcés Issus de La Lignine*; Bordeaux, 2015.
- (40) Donaldson, L. A. Lignification and Lignin Topochemistry — an Ultrastructural View. *Phytochemistry* **2001**, *57* (6), 859–873.
- (41) Boerjan, W.; Ralph, J.; Baucher, M. Lignin Biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* **2003**, *54* (1), 519–546.
- (42) Tobimatsu, Y.; Wagner, A.; Donaldson, L.; Mitra, P.; Niculaes, C.; Dima, O.; Kim, J. I.; Anderson, N.; Loque, D.; Boerjan, W.; et al. Visualization of Plant Cell Wall Lignification Using Fluorescence-Tagged Monolignols. *Plant J.* **2013**, *76* (3), 357–366.
- (43) Davin, L. B.; Lewis, N. G. Lignin Primary Structures and Dirigent Sites. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16* (4), 407–415.
- (44) Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W. Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant Physiol.* **2010**, *153* (3), 895–905.
- (45) Lee, Y.; Rubio Luna, M. C.; Alassimone, J.; Niko, G. A Mechanism for Localized Lignin Deposition in the Endodermis. **2013**.
- (46) Ralph, J.; Brunow, G.; Harris, P. J.; Dixon, R. A.; Schatz, P. F.; Boerjan, W. Lignification: Are Lignins Biosynthesized via Simple Combinatorial Chemistry or via Proteinaceous Control and Template Replication? In *Recent Advances in Polyphenol Research*; Associateessor, F. D., Lattanzioessor, V., Eds.; Wiley-Blackwell, 2008; pp 36–66.
- (47) Adler, E. Lignin Chemistry—Past, Present and Future. *Wood Sci. Technol.* **1977**, *11* (3), 169–218.



- (48) Neutelings, G. Lignin Variability in Plant Cell Walls: Contribution of New Models. *Plant Sci.* **2011**, *181* (4), 379–386.
- (49) Chatel, G.; Rogers, R. D. Review: Oxidation of Lignin Using Ionic Liquids—An Innovative Strategy To Produce Renewable Chemicals. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2* (3), 322–339.
- (50) Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J. Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Chemistry. *Ind. Crops Prod.* **2004**, *20* (2), 131–141.
- (51) Heitner, C., D. Dimmel, and J. Schmidt. *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*, 2010th ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: USA.
- (52) Faravelli, T.; Frassoldati, A.; Migliavacca, G.; Ranzi, E. Detailed Kinetic Modeling of the Thermal Degradation of Lignins. *Biomass Bioenergy* **2010**, *34* (3), 290–301.
- (53) Stewart, J. J.; Akiyama, T.; Chapple, C.; Ralph, J.; Mansfield, S. D. The Effects on Lignin Structure of Overexpression of Ferulate 5-Hydroxylase in Hybrid Poplar1. *Plant Physiol.* **2009**, *150* (2), 621–635.
- (54) Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G.; Morgan, T. J. An Overview of the Organic and Inorganic Phase Composition of Biomass. *Fuel* **2012**, *94*, 1–33.
- (55) Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G. An Overview of the Chemical Composition of Biomass. *Fuel* **2010**, *89* (5), 913–933.
- (56) Channiwala, S. A.; Parikh, P. P. A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels. *Fuel* **2002**, *81* (8), 1051–1063.
- (57) Produire de l'électricité - La cogénération biomasse <http://www.ademe.fr/expertises/energies-renouvelables-enr-production-reseaux-stockage/passer-a-l'action/produire-lelectricite/cogeneration-biomasse> (accessed Oct 22, 2017).
- (58) Bridgwater, A. V. Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass. *Chem. Eng. J.* **2003**, *91* (2), 87–102.
- (59) François-Xavier Collard. *Nouvelles Strategies Catalytiques Pour La Gazéification de La Biomasse : Influence de Métaux Imprégnés Sur Les Mécanismes de Pyrolyse*; 2012.
- (60) Milne, T. A.; Evans, R. J.; Abatzaglou, N. *Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation, and Conversion*; TOPICAL; NREL/TP--570-25357; National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- (61) Dayton, D. *Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction: Milestone Completion Report*; National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2002.
- (62) Han, J.; Kim, H. The Reduction and Control Technology of Tar during Biomass Gasification/Pyrolysis: An Overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12* (2), 397–416.
- (63) Gauthier, G. *Synthèse de Biocarburants de Deuxième Génération : Étude de La Pyrolyse à Haute Température de Particules de Bois Centimétriques.*; Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux, 2013.
- (64) Bridgwater, A. V. Biomass Conversion Technologies: Fast Pyrolysis Liquids from Biomass: Quality and Upgrading. In *Biorefineries*; Springer, 2017; pp 55–98.
- (65) Antal Jr, M. J.; Mok, W. S.; Varhegyi, G.; Szekely, T. Review of Methods for Improving the Yield of Charcoal from Biomass. *Energy Fuels* **1990**, *4* (3), 221–225.
- (66) Kim LeThanh. *Espèces Condensable Issues de Torrefaction de Biomasses Lignocellulosiques: Caracterisation Aux Echelles Laboratoire et Pilote*; 2015.
- (67) Prins, M. J.; Ptasinski, K. J.; Janssen, F. J. Torrefaction of Wood: Part 1. Weight Loss Kinetics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *77* (1), 28–34.
- (68) Pimchua, A.; Dutta, A.; Basu, P. Torrefaction of Agriculture Residue To Enhance Combustible Properties. *Energy Fuels* **2010**, *24* (9), 4638–4645.
- (69) Phanphanich, M.; Mani, S. Impact of Torrefaction on the Grindability and Fuel Characteristics of Forest Biomass. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (2), 1246–1253.
- (70) Total. BioTfuel: vers un développement des biocarburants de 2e génération <https://www.total.com/fr/expertise-energies/projets/bioenergies/biotfuel-convertir-residus-vegetaux-carburant> (accessed Oct 21, 2017).

- (71) Carpenter, D.; Westover, T. L.; Czernik, S.; Jablonski, W. Biomass Feedstocks for Renewable Fuel Production: A Review of the Impacts of Feedstock and Pretreatment on the Yield and Product Distribution of Fast Pyrolysis Bio-Oils and Vapors. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 384–406.
- (72) Paul De Wild. *Biomass Pyrolysis for Chemicals*; 2011.
- (73) Milhé, M. *Pyrolyse de Plaquettes Forestières En Lit Fixe Continu*; Perpignan, 2013.
- (74) Zhou, S.; Garcia-Perez, M.; Pecha, B.; McDonald, A. G.; Westerhof, R. J. M. Effect of Particle Size on the Composition of Lignin Derived Oligomers Obtained by Fast Pyrolysis of Beech Wood. *Fuel* **2014**, *125*, 15–19.
- (75) Haas, T. J.; Nimlos, M. R.; Donohoe, B. S. Real-Time and Post-Reaction Microscopic Structural Analysis of Biomass Undergoing Pyrolysis. *Energy Fuels* **2009**, *23* (7), 3810–3817.
- (76) Teixeira, A. R.; Mooney, K. G.; Kruger, J. S.; Williams, C. L.; Suszynski, W. J.; Schmidt, L. D.; Schmidt, D. P.; Dauenhauer, P. J. Aerosol Generation by Reactive Boiling Ejection of Molten Cellulose. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (10), 4306–4321.
- (77) J. Dauenhauer, P.; L. Colby, J.; M. Balonek, C.; J. Suszynski, W.; D. Schmidt, L. Reactive Boiling of Cellulose for Integrated Catalysis through an Intermediate Liquid. *Green Chem.* **2009**, *11* (10), 1555–1561.
- (78) Montoya, J.; Pecha, B.; Janna, F. C.; Garcia-Perez, M. Micro-Explosion of Liquid Intermediates during the Fast Pyrolysis of Sucrose and Organosolv Lignin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *122*, 106–121.
- (79) Daugaard, D. E. The transport phase of pyrolytic oil exiting a fast fluidized bed reactor. **2003**.
- (80) Teixeira, A. R.; Gantt, R.; Joseph, K. E.; Maduskar, S.; Paulsen, A. D.; Krumm, C.; Zhu, C.; Dauenhauer, P. J. Spontaneous Aerosol Ejection: Origin of Inorganic Particles in Biomass Pyrolysis. *ChemSusChem* **2016**, *9* (11), 1322–1328.
- (81) Hoekstra, E.; Hogendoorn, K. J. A.; Wang, X.; Westerhof, R. J. M.; Kersten, S. R. A.; van Swaaij, W. P. M.; Groeneveld, M. J. Fast Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor: In Situ Filtering of the Vapors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (10), 4744–4756.
- (82) Leijenhorst, E. J.; Wolters, W.; van de Beld, L.; Prins, W. Inorganic Element Transfer from Biomass to Fast Pyrolysis Oil: Review and Experiments. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *149*, 96–111.
- (83) Okuno, T.; Sonoyama, N.; Hayashi, J.; Li, C.-Z.; Sathe, C.; Chiba, T. Primary Release of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species during the Pyrolysis of Pulverized Biomass. *Energy Fuels* **2005**, *19* (5), 2164–2171.
- (84) Jendoubi, N.; Broust, F.; Commandre, J. M.; Mauviel, G.; Sardin, M.; Lédé, J. Inorganics Distribution in Bio Oils and Char Produced by Biomass Fast Pyrolysis: The Key Role of Aerosols. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *92* (1), 59–67.
- (85) Sonoyama, N.; Okuno, T.; Mašek, O.; Hosokai, S.; Li, C.-Z.; Hayashi, J. Interparticle Desorption and Re-Adsorption of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species within a Bed of Pyrolyzing Char from Pulverized Woody Biomass. *Energy Fuels* **2006**, *20* (3), 1294–1297.
- (86) Zhao, Y.; Feng, D.; Zhang, Y.; Huang, Y.; Sun, S. Effect of Pyrolysis Temperature on Char Structure and Chemical Speciation of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species in Biochar. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *141*, 54–60.
- (87) Froment, K.; Seiler, J.-M.; Defoort, F.; Ravel, S. Inorganic Species Behaviour in Thermochemical Processes for Energy Biomass Valorisation. *Oil Gas Sci. Technol. D'IFP Energ. Nouv.* **2013**, *68* (4), 725–739.
- (88) Qian, T.-T.; Jiang, H. Migration of Phosphorus in Sewage Sludge during Different Thermal Treatment Processes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2* (6), 1411–1419.
- (89) Jensen, P. A.; Frandsen, F. J.; Dam-Johansen, K.; Sander, B. Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine during Straw Pyrolysis. *Energy Fuels* **2000**, *14* (6), 1280–1285.
- (90) Varhegyi, G.; Antal, M. J.; Szekely, T.; Till, F.; Jakab, E. Simultaneous Thermogravimetric-Mass Spectrometric Studies of the Thermal Decomposition of Biopolymers. 1. Avicel Cellulose in the Presence and Absence of Catalysts. *Energy Fuels* **1988**, *2* (3), 267–272.

- (91) Williams, P. T.; Horne, P. A. The Role of Metal Salts in the Pyrolysis of Biomass. *Renew. Energy* **1994**, *4* (1), 1–13.
- (92) Shimada, N.; Kawamoto, H.; Saka, S. Different Action of Alkali/Alkaline Earth Metal Chlorides on Cellulose Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *81* (1), 80–87.
- (93) Kawamoto, H.; Yamamoto, D.; Saka, S. Influence of Neutral Inorganic Chlorides on Primary and Secondary Char Formation from Cellulose. *J. Wood Sci.* **2008**, *54* (3), 242–246.
- (94) Jakab, E.; Mészáros, E.; Borsa, J. Effect of Slight Chemical Modification on the Pyrolysis Behavior of Cellulose Fibers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *87* (1), 117–123.
- (95) Patwardhan, P. R.; Satrio, J. A.; Brown, R. C.; Shanks, B. H. Influence of Inorganic Salts on the Primary Pyrolysis Products of Cellulose. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (12), 4646–4655.
- (96) Shaik, S. M.; Sharratt, P. N.; Tan, R. B. H. Influence of Selected Mineral Acids and Alkalis on Cellulose Pyrolysis Pathways and Anhydrosaccharide Formation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *104*, 234–242.
- (97) Case, P. A.; Truong, C.; Wheeler, M. C.; DeSisto, W. J. Calcium-Catalyzed Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass Components. *Bioresour. Technol.* **2015**, *192*, 247–252.
- (98) Jakab, E.; Faix, O.; Till, F.; Székely, T. The Effect of Cations on the Thermal Decomposition of Lignins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1993**, *25*, 185–194.
- (99) Nowakowski, D. J.; Jones, J. M. Uncatalysed and Potassium-Catalysed Pyrolysis of the Cell-Wall Constituents of Biomass and Their Model Compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *83* (1), 12–25.
- (100) Patwardhan, P. R.; Brown, R. C.; Shanks, B. H. Understanding the Fast Pyrolysis of Lignin. *ChemSusChem* **2011**, *4* (11), 1629–1636.
- (101) DeGroot, W. F.; Shafizadeh, F. The Influence of Exchangeable Cations on the Carbonization of Biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1984**, *6* (3), 217–232.
- (102) Fahmi, R.; Bridgwater, A. V.; Donnison, I.; Yates, N.; Jones, J. M. The Effect of Lignin and Inorganic Species in Biomass on Pyrolysis Oil Yields, Quality and Stability. *Fuel* **2008**, *87* (7), 1230–1240.
- (103) Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K. C. Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics. *Fuel* **1995**, *74* (12), 1812–1822.
- (104) Mourant, D.; Wang, Z.; He, M.; Wang, X. S.; Garcia-Perez, M.; Ling, K.; Li, C.-Z. Mallee Wood Fast Pyrolysis: Effects of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on the Yield and Composition of Bio-Oil. *Fuel* **2011**, *90* (9), 2915–2922.
- (105) Hassan, E. M.; Steele, P. H.; Ingram, L. Characterization of Fast Pyrolysis Bio-Oils Produced from Pretreated Pine Wood. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2009**, *154* (1–3), 3–13.
- (106) Saddawi, A.; Jones, J. M.; Williams, A. Influence of Alkali Metals on the Kinetics of the Thermal Decomposition of Biomass. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *104*, 189–197.
- (107) Case, P. A.; Wheeler, M. C.; DeSisto, W. J. Formate Assisted Pyrolysis of Pine Sawdust for In-Situ Oxygen Removal and Stabilization of Bio-Oil. *Bioresour. Technol.* **2014**, *173*, 177–184.
- (108) Nik-Azar, M.; Hajaligol, M. R.; Sohrabi, M.; Dabir, B. Mineral Matter Effects in Rapid Pyrolysis of Beech Wood. *Fuel Process. Technol.* **1997**, *51* (1), 7–17.
- (109) Nowakowski, D. J.; Jones, J. M.; Brydson, R. M.; Ross, A. B. Potassium Catalysis in the Pyrolysis Behaviour of Short Rotation Willow Coppice. *Fuel* **2007**, *86* (15), 2389–2402.
- (110) Fuentes, M. E.; Nowakowski, D. J.; Kubacki, M. L.; Cove, J. M.; Bridgeman, T. G.; Jones, J. M. Survey of Influence of Biomass Mineral Matter in Thermochemical Conversion of Short Rotation Willow Coppice. *J. Energy Inst.* **2008**, *81* (4), 234–241.
- (111) Di Blasi, C.; Galgano, A.; Branca, C. Influences of the Chemical State of Alkaline Compounds and the Nature of Alkali Metal on Wood Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (7), 3359–3369.
- (112) Eom, I.-Y.; Kim, J.-Y.; Kim, T.-S.; Lee, S.-M.; Choi, D.; Choi, I.-G.; Choi, J.-W. Effect of Essential Inorganic Metals on Primary Thermal Degradation of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour. Technol.* **2012**, *104*, 687–694.

- (113) Le Brech, Y.; Ghislain, T.; Leclerc, S.; Bouroukba, M.; Delmotte, L.; Brosse, N.; Snape, C.; Chaimbault, P.; Dufour, A. Effect of Potassium on the Mechanisms of Biomass Pyrolysis Studied Using Complementary Analytical Techniques. *ChemSusChem* **2016**, 9 (8), 863–872.
- (114) Jiang, L.; Hu, S.; Sun, L.; Su, S.; Xu, K.; He, L.; Xiang, J. Influence of Different Demineralization Treatments on Physicochemical Structure and Thermal Degradation of Biomass. *Bioresour. Technol.* **2013**, 146, 254–260.
- (115) Stefanidis, S. D.; Heracleous, E.; Patiaka, D. T.; Kalogiannis, K. G.; Michailof, C. M.; Lappas, A. A. Optimization of Bio-Oil Yields by Demineralization of Low Quality Biomass. *Biomass Bioenergy* **2015**, 83, 105–115.
- (116) Bridgwater, A. V. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass Bioenergy* **2012**, 38 (Supplement C), 68–94.
- (117) Lédé, J. Biomass Fast Pyrolysis Reactors: A Review of a Few Scientific Challenges and of Related Recommended Research Topics. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.* **2013**, 68 (5), 801–814.
- (118) Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2000**, 4 (1), 1–73.
- (119) Oasmaa, A.; van de Beld, B.; Saari, P.; Elliott, D. C.; Solantausta, Y. Norms, Standards, and Legislation for Fast Pyrolysis Bio-Oils from Lignocellulosic Biomass. *Energy Fuels* **2015**, 29 (4), 2471–2484.
- (120) Bartels, M.; Lin, W.; Nijenhuis, J.; Kapteijn, F.; van Ommen, J. R. Agglomeration in Fluidized Beds at High Temperatures: Mechanisms, Detection and Prevention. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, 34 (5), 633–666.
- (121) Mante, O. D.; Agblevor, F. A.; Oyama, S. T.; McClung, R. The Influence of Recycling Non-Condensable Gases in the Fractional Catalytic Pyrolysis of Biomass. *Bioresour. Technol.* **2012**, 111 (Supplement C), 482–490.
- (122) Zhang, H.; Xiao, R.; Wang, D.; He, G.; Shao, S.; Zhang, J.; Zhong, Z. Biomass Fast Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor under N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> Atmospheres. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102 (5), 4258–4264.
- (123) Chang, C.-C.; Wu, S.-R.; Lin, C.-C.; Wan, H.-P.; Lee, H.-T. Fast Pyrolysis of Biomass in Pyrolysis Gas: Fractionation of Pyrolysis Vapors Using a Spray of Bio-Oil. *Energy Fuels* **2012**, 26 (5), 2962–2967.
- (124) Schmidt, E.; Löffler, F. Dust Separation. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- (125) Cortés, C.; Gil, A. Modeling the Gas and Particle Flow inside Cyclone Separators. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, 33 (5), 409–452.
- (126) Tumbalam Gooty, A.; Li, D.; Berruti, F.; Briens, C. Kraft-Lignin Pyrolysis and Fractional Condensation of Its Bio-Oil Vapors. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, 106, 33–40.
- (127) Westerhof, R. J. M.; Brilman, D. W. F.; Garcia-Perez, M.; Wang, Z.; Oudenhoven, S. R. G.; van Swaaij, W. P. M.; Kersten, S. R. A. Fractional Condensation of Biomass Pyrolysis Vapors. *Energy Fuels* **2011**, 25 (4), 1817–1829.
- (128) Pollard, A. S.; Rover, M. R.; Brown, R. C. Characterization of Bio-Oil Recovered as Stage Fractions with Unique Chemical and Physical Properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 93, 129–138.
- (129) Boateng, A. A.; Daugaard, D. E.; Goldberg, N. M.; Hicks, K. B. Bench-Scale Fluidized-Bed Pyrolysis of Switchgrass for Bio-Oil Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46 (7), 1891–1897.
- (130) Chen, T.; Deng, C.; Liu, R. Effect of Selective Condensation on the Characterization of Bio-Oil from Pine Sawdust Fast Pyrolysis Using a Fluidized-Bed Reactor. *Energy Fuels* **2010**, 24 (12), 6616–6623.
- (131) Yin, R.; Liu, R.; Mei, Y.; Fei, W.; Sun, X. Characterization of Bio-Oil and Bio-Char Obtained from Sweet Sorghum Bagasse Fast Pyrolysis with Fractional Condensers. *Fuel* **2013**, 112 (Supplement C), 96–104.
- (132) Wang, X.; Kersten, S. R. A.; Prins, W.; van Swaaij, W. P. M. Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. Part 2: Experimental Validation of Model Results. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (23), 8786–8795.



- (133) Azeez, A. M.; Meier, D.; Odermatt, J. Temperature Dependence of Fast Pyrolysis Volatile Products from European and African Biomasses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *90* (2), 81–92.
- (134) Salehi, E.; Abedi, J.; Harding, T. Bio-Oil from Sawdust: Effect of Operating Parameters on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. *Energy Fuels* **2011**, *25* (9), 4145–4154.
- (135) Wei, L.; Xu, S.; Zhang, L.; Zhang, H.; Liu, C.; Zhu, H.; Liu, S. Characteristics of Fast Pyrolysis of Biomass in a Free Fall Reactor. *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87* (10), 863–871.
- (136) Demirbas, A. Effects of Temperature and Particle Size on Bio-Char Yield from Pyrolysis of Agricultural Residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *72* (2), 243–248.
- (137) Morgan, T. J.; Turn, S. Q.; George, A. Fast Pyrolysis Behavior of Banagrass as a Function of Temperature and Volatiles Residence Time in a Fluidized Bed Reactor. *PLoS ONE* **2015**, *10* (8).
- (138) Garcia-Perez, M.; Wang, X. S.; Shen, J.; Rhodes, M. J.; Tian, F.; Lee, W.-J.; Wu, H.; Li, C.-Z. Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (6), 1846–1854.
- (139) Heo, H. S.; Park, H. J.; Yim, J.-H.; Sohn, J. M.; Park, J.; Kim, S.-S.; Ryu, C.; Jeon, J.-K.; Park, Y.-K. Influence of Operation Variables on Fast Pyrolysis of Miscanthus Sinensis Var. Purpurascens. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (10), 3672–3677.
- (140) He, R.; Ye, X. P.; English, B. C.; Satrio, J. A. Influence of Pyrolysis Condition on Switchgrass Bio-Oil Yield and Physicochemical Properties. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (21), 5305–5311.
- (141) Encinar, J. M.; Beltrán, F. J.; Bernalte, A.; Ramiro, A.; González, J. F. Pyrolysis of Two Agricultural Residues: Olive and Grape Bagasse. Influence of Particle Size and Temperature. *Biomass Bioenergy* **1996**, *11* (5), 397–409.
- (142) Scott, D. S.; Piskorz, J. The Flash Pyrolysis of Aspen-Poplar Wood. *Can. J. Chem. Eng.* **1982**, *60* (5), 666–674.
- (143) Westerhof, R. J. M.; Nygård, H. S.; van Swaaij, W. P. M.; Kersten, S. R. A.; Brilman, D. W. F. Effect of Particle Geometry and Microstructure on Fast Pyrolysis of Beech Wood. *Energy Fuels* **2012**, *26* (4), 2274–2280.
- (144) Papadikis, K.; Gu, S.; Bridgwater, A. V. CFD Modelling of the Fast Pyrolysis of Biomass in Fluidised Bed Reactors. Part B: Heat, Momentum and Mass Transport in Bubbling Fluidised Beds. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64* (5), 1036–1045.
- (145) Bridgwater, T. Biomass for Energy. *J. Sci. Food Agric.* **2006**, *86* (12), 1755–1768.
- (146) Evans, R. J.; Milne, T. A. Chemistry of Tar Formation and Maturation in the Thermochemical Conversion of Biomass. In *Developments in thermochemical biomass conversion*; Springer, 1997; pp 803–816.
- (147) Antal Jr, M. J. Effects of Reactor Severity on the Gas-Phase Pyrolysis of Cellulose-and Kraft Lignin-Derived Volatile Matter. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1983**, *22* (2), 366–375.
- (148) Boroson, M. L.; Howard, J. B.; Longwell, J. P.; Peters, W. A. Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars. *AIChE J.* **1989**, *35* (1), 120–128.
- (149) Stiles, H. N.; Kandiyoti, R. Secondary Reactions of Flash Pyrolysis Tars Measured in a Fluidized Bed Pyrolysis Reactor with Some Novel Design Features. *Fuel* **1989**, *68* (3), 275–282.
- (150) Font, R.; Marcilla, A.; Devesa, J.; Verdú, E. Kinetic Study of the Flash Pyrolysis of Almond Shells in a Fluidized Bed Reactor at High Temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1993**, *27* (2), 245–273.
- (151) Rath, J.; Staudinger, G. Cracking Reactions of Tar from Pyrolysis of Spruce Wood. *Fuel* **2001**, *80* (10), 1379–1389.
- (152) Morf, P.; Hasler, P.; Nussbaumer, T. Mechanisms and Kinetics of Homogeneous Secondary Reactions of Tar from Continuous Pyrolysis of Wood Chips. *Fuel* **2002**, *81* (7), 843–853.
- (153) Fagbemi, L.; Khezami, L.; Capart, R. Pyrolysis Products from Different Biomasses. *Appl. Energy* **2001**, *69* (4), 293–306.
- (154) Baumlin, S.; Broust, F.; Ferrer, M.; Meunier, N.; Marty, E.; Lédé, J. The Continuous Self Stirred Tank Reactor: Measurement of the Cracking Kinetics of Biomass Pyrolysis Vapours. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60* (1), 41–55.

- (155) Hoekstra, E.; Westerhof, R. J. M.; Brilman, W.; Van Swaaij, W. P. M.; Kersten, S. R. A.; Hogendoorn, K. J. A.; Windt, M. Heterogeneous and Homogeneous Reactions of Pyrolysis Vapors from Pine Wood. *AIChE J.* **2012**, *58* (9), 2830–2842.
- (156) Zhou, S.; Garcia-Perez, M.; Pecha, B.; McDonald, A. G.; Kersten, S. R. A.; Westerhof, R. J. M. Secondary Vapor Phase Reactions of Lignin-Derived Oligomers Obtained by Fast Pyrolysis of Pine Wood. *Energy Fuels* **2013**, *27* (3), 1428–1438.
- (157) Park, J.; Lee, Y.; Ryu, C. Reduction of Primary Tar Vapor from Biomass by Hot Char Particles in Fixed Bed Gasification. *Biomass Bioenergy* **2016**, *90*, 114–121.
- (158) Gilbert, P.; Ryu, C.; Sharifi, V.; Swithenbank, J. Tar Reduction in Pyrolysis Vapours from Biomass over a Hot Char Bed. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (23), 6045–6051.
- (159) Sun, Q.; Yu, S.; Wang, F.; Wang, J. Decomposition and Gasification of Pyrolysis Volatiles from Pine Wood through a Bed of Hot Char. *Fuel* **2011**, *90* (3), 1041–1048.
- (160) Nestler, F.; Burhenne, L.; Amttenbrink, M. J.; Aicher, T. Catalytic Decomposition of Biomass Tars: The Impact of Wood Char Surface Characteristics on the Catalytic Performance for Naphthalene Removal. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *145*, 31–41.
- (161) Di Gregorio, F.; Parrillo, F.; Salzano, E.; Cammarota, F.; Arena, U. Removal of Naphthalene by Activated Carbons from Hot Gas. *Chem. Eng. J.* **2016**, *291*, 244–253.
- (162) Hosokai, S.; Kumabe, K.; Ohshita, M.; Norinaga, K.; Li, C.-Z.; Hayashi, J. Mechanism of Decomposition of Aromatics over Charcoal and Necessary Condition for Maintaining Its Activity. *Fuel* **2008**, *87* (13), 2914–2922.
- (163) Hosokai, S.; Norinaga, K.; Kimura, T.; Nakano, M.; Li, C.-Z.; Hayashi, J. Reforming of Volatiles from the Biomass Pyrolysis over Charcoal in a Sequence of Coke Deposition and Steam Gasification of Coke. *Energy Fuels* **2011**, *25* (11), 5387–5393.
- (164) Zhang, Y.; Luo, Y.; Wu, W.; Zhao, S.; Long, Y. Heterogeneous Cracking Reaction of Tar over Biomass Char, Using Naphthalene as Model Biomass Tar. *Energy Fuels* **2014**, *28* (5), 3129–3137.
- (165) Boroson, M. L.; Howard, J. B.; Longwell, J. P.; Peters, W. A. Heterogeneous Cracking of Wood Pyrolysis Tars over Fresh Wood Char Surfaces. *Energy Fuels* **1989**, *3* (6), 735–740.
- (166) Ahuja, P.; Kumar, S.; Singh, P. C. A Model for Primary and Heterogeneous Secondary Reactions of Wood Pyrolysis. *Chem. Eng. Technol.* **1996**, *19* (3), 272–282.
- (167) Hoekstra, E. Fast Pyrolysis of Biomass. An Experimental Study on Mechanisms Influencing Yield and Composition of the Products. **2011**.
- (168) Oasmaa, A.; Fonts, I.; Pelaez-Samaniego, M. R.; Garcia-Perez, M. E.; Garcia-Perez, M. Pyrolysis Oil Multiphase Behavior and Phase Stability: A Review. *Energy Fuels* **2016**, *30* (8), 6179–6200.
- (169) Staš, M.; Kubička, D.; Chudoba, J.; Pospíšil, M. Overview of Analytical Methods Used for Chemical Characterization of Pyrolysis Bio-Oil. *Energy Fuels* **2014**, *28* (1), 385–402.
- (170) Kanaujia, P. K.; Sharma, Y. K.; Garg, M. O.; Tripathi, D.; Singh, R. Review of Analytical Strategies in the Production and Upgrading of Bio-Oils Derived from Lignocellulosic Biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *105*, 55–74.
- (171) Michailof, C. M.; Kalogiannis, K. G.; Sfetsas, T.; Patiaka, D. T.; Lappas, A. A. Advanced Analytical Techniques for Bio-oil Characterization. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2016**, *5* (6), 614–639.
- (172) Charon, N.; Ponthus, J.; Espinat, D.; Broust, F.; Volle, G.; Valette, J.; Meier, D. Multi-Technique Characterization of Fast Pyrolysis Oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, *116*, 18–26.
- (173) Mohan, D.; Pittman, Charles U.; Steele, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. *Energy Fuels* **2006**, *20* (3), 848–889.
- (174) Stankovikj, F.; McDonald, A. G.; Helms, G. L.; Garcia-Perez, M. Quantification of Bio-Oil Functional Groups and Evidences of the Presence of Pyrolytic Humins. *Energy Fuels* **2016**, *30* (8), 6505–6524.
- (175) Oasmaa, A.; Elliott, D. C.; Korhonen, J. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-Oils. *Energy Fuels* **2010**, *24* (12), 6548–6554.
- (176) AU - Black, S.; AU - Ferrell III, J. R. Determination of Carbonyl Functional Groups in Bio-Oils by Potentiometric Titration: The Faix Method. *J. Vis. Exp.* **2017**, No. 120, e55165.

- (177) García-Pérez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Rodrigue, D.; Roy, C. Multiphase Structure of Bio-Oils. *Energy Fuels* **2006**, *20* (1), 364–375.
- (178) Chaala, A.; Ba, T.; Garcia-Perez, M.; Roy, C. Colloidal Properties of Bio-Oils Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark: Aging and Thermal Stability. *Energy Fuels* **2004**, *18* (5), 1535–1542.
- (179) Molinder, R.; Sandström, L.; Wiinikka, H. Characteristics of Particles in Pyrolysis Oil. *Energy Fuels* **2016**, *30* (11), 9456–9462.
- (180) Fratini, E.; Bonini, M.; Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; Teixeira, J.; Baglioni, P. SANS Analysis of the Microstructural Evolution during the Aging of Pyrolysis Oils from Biomass. *Langmuir* **2006**, *22* (1), 306–312.
- (181) Lupoi, J. S.; Singh, S.; Parthasarathi, R.; Simmons, B. A.; Henry, R. J. Recent Innovations in Analytical Methods for the Qualitative and Quantitative Assessment of Lignin. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *49*, 871–906.
- (182) Scholze, B.; Hanser, C.; Meier, D. Characterization of the Water-Insoluble Fraction from Fast Pyrolysis Liquids (Pyrolytic Lignin): Part II. GPC, Carbonyl Groups, and <sup>13</sup>C-NMR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58–59*, 387–400.
- (183) Scholze, B.; Meier, D. Characterization of the Water-Insoluble Fraction from Pyrolysis Oil (Pyrolytic Lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and Functional Groups. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *60* (1), 41–54.
- (184) Bayerbach, R.; Nguyen, V. D.; Schurr, U.; Meier, D. Characterization of the Water-Insoluble Fraction from Fast Pyrolysis Liquids (Pyrolytic Lignin): Part III. Molar Mass Characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *77* (2), 95–101.
- (185) Bayerbach, R.; Meier, D. Characterization of the Water-Insoluble Fraction from Fast Pyrolysis Liquids (Pyrolytic Lignin). Part IV: Structure Elucidation of Oligomeric Molecules. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85* (1–2), 98–107.
- (186) Mullen, C. A.; Boateng, A. A. Characterization of Water Insoluble Solids Isolated from Various Biomass Fast Pyrolysis Oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *90* (2), 197–203.
- (187) Fortin, M.; Mohadjer Beromi, M.; Lai, A.; Tarves, P. C.; Mullen, C. A.; Boateng, A. A.; West, N. M. Structural Analysis of Pyrolytic Lignins Isolated from Switchgrass Fast-Pyrolysis Oil. *Energy Fuels* **2015**, *29* (12), 8017–8026.
- (188) McClelland, D. J.; Motagamwala, A. H.; Li, Y.; Rover, M. R.; Wittrig, A. M.; Wu, C.; Buchanan, J. S.; Brown, R. C.; Ralph, J.; Dumesic, J. A.; et al. Functionality and Molecular Weight Distribution of Red Oak Lignin before and after Pyrolysis and Hydrogenation. *Green Chem.* **2017**, *19* (5), 1378–1389.
- (189) Leng, F.; Wang, Y.; Chen, J.; Wang, S.; Zhou, J.; Luo, Z. Characterization of Pyrolytic Lignins with Different Activities Obtained from Bio-Oil. *Chin. J. Chem. Eng.* **2017**, *25* (3), 324–329.
- (190) Yu, Y.; Chua, Y. W.; Wu, H. Characterization of Pyrolytic Sugars in Bio-Oil Produced from Biomass Fast Pyrolysis. *Energy Fuels* **2016**, *30* (5), 4145–4149.
- (191) Daniel Ballerini. *Les Biocarburants. Repondre Aux Defis Energetiques et Environnementaux Des Transports*; Editions Technip, 2006.
- (192) Kaliyan, N.; Vance Morey, R. Factors Affecting Strength and Durability of Densified Biomass Products. *Biomass Bioenergy* **2009**, *33* (3), 337–359.
- (193) Elliott, D. C.; Oasmaa, A.; Preto, F.; Meier, D.; Bridgwater, A. V. Results of the IEA Round Robin on Viscosity and Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. *Energy Fuels* **2012**, *26* (6), 3769–3776.
- (194) Alsbou, E.; Helleur, B. Accelerated Aging of Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Hardwood. *Energy Fuels* **2014**, *28* (5), 3224–3235.
- (195) Jampolski, L.; Tomasi Morgano, M.; Seifert, H.; Kolb, T.; Willenbacher, N. Flow Behavior and Aging of Pyrolysis Oils from Different Feedstocks. *Energy Fuels* **2017**, *31* (5), 5165–5173.
- (196) J.P. Dielbold. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. NREL/SR-570-27613; National Renewal Energy Laboratory: Golden, CO. 2000.
- (197) Kim, K. H.; Bai, X.; Cady, S.; Gable, P.; Brown, R. C. Quantitative Investigation of Free Radicals in Bio-oil and Their Potential Role in Condensed-phase Polymerization. *ChemSusChem* **2015**, *8* (5), 894–900.



- (198) Yang, Z.; Kumar, A.; Huhnke, R. L. Review of Recent Developments to Improve Storage and Transportation Stability of Bio-Oil. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *50*, 859–870.
- (199) Haverly, M. R.; Okoren, K. V.; Brown, R. C. Thermal Stability of Fractionated Bio-Oil from Fast Pyrolysis. *Energy Fuels* **2016**, *30* (11), 9419–9426.
- (200) Meng, J.; Moore, A.; Tilotta, D.; Kelley, S.; Park, S. Toward Understanding of Bio-Oil Aging: Accelerated Aging of Bio-Oil Fractions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2* (8), 2011–2018.
- (201) Czernik, S.; Bridgwater, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy Fuels* **2004**, *18* (2), 590–598.
- (202) Oehr, K. H.; Zhou, J.; Simons, G. A.; Wójtowicz, M. Simultaneous SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> Emission Control with Biolime™ Derived from Biomass Pyrolysis Oil. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*; Springer, Dordrecht, 1997; pp 1477–1481.
- (203) Lourençon, T. V.; Mattos, B. D.; Cademartori, P. H. G.; Magalhães, W. L. E. Bio-Oil from a Fast Pyrolysis Pilot Plant as Antifungal and Hydrophobic Agent for Wood Preservation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *122* (Supplement C), 1–6.
- (204) Shiny, K. S.; Remadevi, O. K. Evaluation of Termiticidal Activity of Coconut Shell Oil and Its Comparison to Commercial Wood Preservatives. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2014**, *72* (1), 139–141.
- (205) Ramana, N. A. A.; Hainina, M. R.; Hassana, N. A.; Anib, F. N. A Review on the Application of Bio-Oil as an Additive for Asphalt.
- (206) Zhang, X. Essential Scientific Mapping of the Value Chain of Thermochemically Converted Second-Generation Bio-Fuels. *Green Chem.* **2016**, *18* (19), 5086–5117.
- (207) Balan, V.; Chiaramonti, D.; Kumar, S. Review of US and EU Initiatives toward Development, Demonstration, and Commercialization of Lignocellulosic Biofuels. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2013**, *7* (6), 732–759.
- (208) Moita, R.; Lemos, P. C. Biopolymers Production from Mixed Cultures and Pyrolysis By-Products. *J. Biotechnol.* **2012**, *157* (4), 578–583.
- (209) Mukarakate, C.; Evans, R. J.; Deutch, S.; Evans, T.; Starace, A. K.; ten Dam, J.; Watson, M. J.; Magrini, K. Reforming Biomass Derived Pyrolysis Bio-Oil Aqueous Phase to Fuels. *Energy Fuels* **2017**, *31* (2), 1600–1607.
- (210) Wright, M. M.; Brown, R. C.; Boateng, A. A. Distributed Processing of Biomass to Bio-Oil for Subsequent Production of Fischer-Tropsch Liquids. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2008**, *2* (3), 229–238.
- (211) Brown, T. R.; Thilakaratne, R.; Brown, R. C.; Hu, G. Regional Differences in the Economic Feasibility of Advanced Biorefineries: Fast Pyrolysis and Hydroprocessing. *Energy Policy* **2013**, *57*, 234–243.
- (212) Haveren, J. van; Scott, E. L.; Sanders, J. Bulk Chemicals from Biomass. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2008**, *2* (1), 41–57.
- (213) Melero, J. A.; Iglesias, J.; Garcia, A. Biomass as Renewable Feedstock in Standard Refinery Units. Feasibility, Opportunities and Challenges. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (6), 7393–7420.
- (214) S. Talmadge, M.; M. Baldwin, R.; J. Bidy, M.; L. McCormick, R.; T. Beckham, G.; A. Ferguson, G.; Czernik, S.; A. Magrini-Bair, K.; D. Foust, T.; D. Metelski, P.; et al. A Perspective on Oxygenated Species in the Refinery Integration of Pyrolysis Oil. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 407–453.
- (215) Li, Q.; Hu, G. Techno-Economic Analysis of Biofuel Production Considering Logistic Configurations. *Bioresour. Technol.* **2016**, *206*, 195–203.
- (216) Fogassy, G.; Thegarid, N.; Toussaint, G.; van Veen, A. C.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. Biomass Derived Feedstock Co-Processing with Vacuum Gas Oil for Second-Generation Fuel Production in FCC Units. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *96* (3–4), 476–485.
- (217) Agblevor, F. A.; Mante, O.; McClung, R.; Oyama, S. T. Co-Processing of Standard Gas Oil and Biocrude Oil to Hydrocarbon Fuels. *Biomass Bioenergy* **2012**, *45*, 130–137.
- (218) Pinho, A. de R.; de Almeida, M. B. B.; Mendes, F. L.; Ximenes, V. L.; Casavechia, L. C. Co-Processing Raw Bio-Oil and Gasoil in an FCC Unit. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *131*, 159–166.
- (219) Pinho, A. de R.; de Almeida, M. B. B.; Mendes, F. L.; Casavechia, L. C.; Talmadge, M. S.; Kinchin, C. M.; Chum, H. L. Fast Pyrolysis Oil from Pinewood Chips Co-Processing with Vacuum Gas Oil in an FCC Unit for Second Generation Fuel Production. *Fuel* **2017**, *188* (Supplement C), 462–473.

- (220) Mercader, F. D. M. Pyrolysis Oil Upgrading for Co-Processing in Standard Refinery Units, 2010.
- (221) Thegarid, N.; Fogassy, G.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C.; Stefanidis, S.; Iliopoulou, E. F.; Kalogiannis, K.; Lappas, A. A. Second-Generation Biofuels by Co-Processing Catalytic Pyrolysis Oil in FCC Units. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *145*, 161–166.
- (222) Xiu, S.; Shahbazi, A. Bio-Oil Production and Upgrading Research: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (7), 4406–4414.
- (223) Vassilev, S. V.; Vassileva, C. G.; Song, Y.-C.; Li, W.-Y.; Feng, J. Ash Contents and Ash-Forming Elements of Biomass and Their Significance for Solid Biofuel Combustion. *Fuel* **2017**, *208*, 377–409.
- (224) Lacey, J. A.; Emerson, R. M.; Thompson, D. N.; Westover, T. L. Ash Reduction Strategies in Corn Stover Facilitated by Anatomical and Size Fractionation. *Biomass Bioenergy* **2016**, *90*, 173–180.
- (225) Belotti, G.; de Caprariis, B.; De Filippis, P.; Scarsella, M.; Verdone, N. Effect of *Chlorella Vulgaris* Growing Conditions on Bio-Oil Production via Fast Pyrolysis. *Biomass Bioenergy* **2014**, *61*, 187–195.
- (226) Hoang, N. V.; Furtado, A.; Botha, F. C.; Simmons, B. A.; Henry, R. J. Potential for Genetic Improvement of Sugarcane as a Source of Biomass for Biofuels. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2015**, *3*, 182.
- (227) Toraman, H. E.; Vanholme, R.; Borén, E.; Vanwonterghem, Y.; Djokic, M. R.; Yildiz, G.; Ronsse, F.; Prins, W.; Boerjan, W.; Van Geem, K. M.; et al. Potential of Genetically Engineered Hybrid Poplar for Pyrolytic Production of Bio-Based Phenolic Compounds. *Bioresour. Technol.* **2016**, *207*, 229–236.
- (228) Westover, T. L.; Phanphanich, M.; Clark, M. L.; Rowe, S. R.; Egan, S. E.; Zacher, A. H.; Santosa, D. Impact of Thermal Pretreatment on the Fast Pyrolysis Conversion of Southern Pine. *Biofuels* **2013**, *4* (1), 45–61.
- (229) Atienza-Martínez, M.; Rubio, I.; Fonts, I.; Ceamanos, J.; Gea, G. Effect of Torrefaction on the Catalytic Post-Treatment of Sewage Sludge Pyrolysis Vapors Using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chem. Eng. J.* **2017**, *308*, 264–274.
- (230) Bussemaker, M. J.; Zhang, D. Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (10), 3563–3580.
- (231) Luque, R.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A.; Cot, J. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Feedstocks: The Way Forward? *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (2), 5481–5488.
- (232) Javaid, A.; Ryan, T.; Berg, G.; Pan, X.; Vispute, T.; Bhatia, S. R.; Huber, G. W.; Ford, D. M. Removal of Char Particles from Fast Pyrolysis Bio-Oil by Microfiltration. *J. Membr. Sci.* **2010**, *363* (1–2), 120–127.
- (233) No, S.-Y. Application of Bio-Oils from Lignocellulosic Biomass to Transportation, Heat and Power Generation—A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *40*, 1108–1125.
- (234) Howe, D.; Westover, T.; Carpenter, D.; Santosa, D.; Emerson, R.; Deutch, S.; Starace, A.; Kutnyakov, I.; Lukins, C. Field-to-Fuel Performance Testing of Lignocellulosic Feedstocks: An Integrated Study of the Fast Pyrolysis–Hydrotreating Pathway. *Energy Fuels* **2015**, *29* (5), 3188–3197.
- (235) Elliott, D. C.; Wang, H.; Rover, M.; Whitmer, L.; Smith, R.; Brown, R. Hydrocarbon Liquid Production via Catalytic Hydroprocessing of Phenolic Oils Fractionated from Fast Pyrolysis of Red Oak and Corn Stover. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (5), 892–902.
- (236) Zheng, J.-L.; Wei, Q. Improving the Quality of Fast Pyrolysis Bio-Oil by Reduced Pressure Distillation. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35* (5), 1804–1810.
- (237) Wang, Y.; Wang, S.; Leng, F.; Chen, J.; Zhu, L.; Luo, Z. Separation and Characterization of Pyrolytic Lignins from the Heavy Fraction of Bio-Oil by Molecular Distillation. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *152*, 123–132.
- (238) Wang, S.; Gu, Y.; Liu, Q.; Yao, Y.; Guo, Z.; Luo, Z.; Cen, K. Separation of Bio-Oil by Molecular Distillation. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90* (5), 738–745.
- (239) Resende, F. L. Recent Advances on Fast Hydropyrolysis of Biomass. *Catal. Today* **2016**, *269*, 148–155.

- (240) Lloyd, B. T. *Experiences of the Application of Hot Gas Filtration to Industrial Processes*; Tenmat Limited, Manchester, M17 1RU, United Kingdom (GB), 2002.
- (241) *Gas Cleaning at High Temperatures* / R. Clift / Springer.
- (242) Heidenreich, S. Hot Gas Filtration – A Review. *Fuel* **2013**, *104*, 83–94.
- (243) Woolcock, P. J.; Brown, R. C. A Review of Cleaning Technologies for Biomass-Derived Syngas. *Biomass Bioenergy* **2013**, *52* (Supplement C), 54–84.
- (244) Simell, P.; Kurkela, E.; Ståhlberg, P.; Hepola, J. Catalytic Hot Gas Cleaning of Gasification Gas. *Catal. Today* **1996**, *27* (1), 55–62.
- (245) Simeone, E.; Nacken, M.; Haag, W.; Heidenreich, S.; de Jong, W. Filtration Performance at High Temperatures and Analysis of Ceramic Filter Elements during Biomass Gasification. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, S87–S104.
- (246) Wang, W.; Padban, N.; Ye, Z.; Olofsson, G.; Andersson, A.; Bjerle, I. Catalytic Hot Gas Cleaning of Fuel Gas from an Air-Blown Pressurized Fluidized-Bed Gasifier. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (11), 4075–4081.
- (247) Nacken, M.; Ma, L.; Heidenreich, S.; Baron, G. V. Performance of a Catalytically Activated Ceramic Hot Gas Filter for Catalytic Tar Removal from Biomass Gasification Gas. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *88* (3–4), 292–298.
- (248) D’Orazio, A.; Rapagnà, S.; Foscolo, P. U.; Gallucci, K.; Nacken, M.; Heidenreich, S.; Di Carlo, A.; Dell’Era, A. Gas Conditioning in H<sub>2</sub> Rich Syngas Production by Biomass Steam Gasification: Experimental Comparison between Three Innovative Ceramic Filter Candles. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40* (23), 7282–7290.
- (249) Nacken, M.; Ma, L.; Heidenreich, S.; Verpoort, F.; Baron, G. V. Development of a Catalytic Ceramic Foam for Efficient Tar Reforming of a Catalytic Filter for Hot Gas Cleaning of Biomass-Derived Syngas. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 111–119.
- (250) Chiang, K.-Y.; Lu, C.-H.; Lin, M.-H.; Chien, K.-L. Reducing Tar Yield in Gasification of Paper-Reject Sludge by Using a Hot-Gas Cleaning System. *Energy* **2013**, *50*, 47–53.
- (251) García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; Abad, A.; Mendiara, T.; Adánez, J.; Nacken, M.; Heidenreich, S. Tar Abatement in a Fixed Bed Catalytic Filter Candle during Biomass Gasification in a Dual Fluidized Bed. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *188*, 198–206.
- (252) Tuomi, S.; Kurkela, E.; Simell, P.; Reinikainen, M. Behaviour of Tars on the Filter in High Temperature Filtration of Biomass-Based Gasification Gas. *Fuel* **2015**, *139*, 220–231.
- (253) Case, P. A.; Wheeler, M. C.; DeSisto, W. J. Effect of Residence Time and Hot Gas Filtration on the Physical and Chemical Properties of Pyrolysis Oil. *Energy Fuels* **2014**, *28* (6), 3964–3969.
- (254) Baldwin, R. M.; Feik, C. J. Bio-Oil Stabilization and Upgrading by Hot Gas Filtration. *Energy Fuels* **2013**, *27* (6), 3224–3238.
- (255) Diebold, J. P.; Scahill, J. W.; Czernik, S.; Phillips, S. D.; Feik, C. J. *Progress in the Production of Hot-Gas Filtered Biocrude Oil at Nrel*; NREL/TP--431-7971; National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States), 1995.
- (256) Agblevor, F. A.; Besler, S. Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks. 1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils. *Energy Fuels* **1996**, *10* (2), 293–298.
- (257) Lee, K.-H.; Kang, B.-S.; Park, Y.-K.; Kim, J.-S. Influence of Reaction Temperature, Pretreatment, and a Char Removal System on the Production of Bio-Oil from Rice Straw by Fast Pyrolysis, Using a Fluidized Bed. *Energy Fuels* **2005**, *19* (5), 2179–2184.
- (258) Kang, B.-S.; Lee, K. H.; Park, H. J.; Park, Y.-K.; Kim, J.-S. Fast Pyrolysis of Radiata Pine in a Bench Scale Plant with a Fluidized Bed: Influence of a Char Separation System and Reaction Conditions on the Production of Bio-Oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *76* (1–2), 32–37.
- (259) Park, H. J.; Park, Y.-K.; Kim, J. S. Influence of Reaction Conditions and the Char Separation System on the Production of Bio-Oil from Radiata Pine Sawdust by Fast Pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89* (8), 797–802.
- (260) Chen, T.; Wu, C.; Liu, R.; Fei, W.; Liu, S. Effect of Hot Vapor Filtration on the Characterization of Bio-Oil from Rice Husks with Fast Pyrolysis in a Fluidized-Bed Reactor. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (10), 6178–6185.

- (261) Pattiya, A.; Suttibak, S. Production of Bio-Oil via Fast Pyrolysis of Agricultural Residues from Cassava Plantations in a Fluidised-Bed Reactor with a Hot Vapour Filtration Unit. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *95*, 227–235.
- (262) Diebold, J. P.; Czernik, S. Additives To Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils during Storage. *Energy Fuels* **1997**, *11* (5), 1081–1091.
- (263) Jung, S.-H.; Kang, B.-S.; Kim, J.-S. Production of Bio-Oil from Rice Straw and Bamboo Sawdust under Various Reaction Conditions in a Fast Pyrolysis Plant Equipped with a Fluidized Bed and a Char Separation System. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *82* (2), 240–247.
- (264) Mei, Y.; Liu, R.; Wu, W.; Zhang, L. Effect of Hot Vapor Filter Temperature on Mass Yield, Energy Balance, and Properties of Products of the Fast Pyrolysis of Pine Sawdust. *Energy Fuels* **2016**, *30* (12), 10458–10469.
- (265) Sitzmann, J.; Bridgwater, A. V. Upgrading Fast Pyrolysis Oils by Hot Vapour Filtration. In *Proceeding of 15th European Energy from Biomass Conference, Berlin; 7e11 May; 2007*.
- (266) Mei, Y.; Liu, R. Effect of Temperature of Ceramic Hot Vapor Filter in a Fluidized Bed Reactor on Chemical Composition and Structure of Bio-Oil and Reaction Mechanism of Pine Sawdust Fast Pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *161*, 204–219.
- (267) Liu, C.; Wang, H.; Karim, A. M.; Sun, J.; Wang, Y. Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7594–7623.
- (268) Stefanidis, S. D.; Kalogiannis, K. G.; Iliopoulou, E. F.; Lappas, A. A.; Pilavachi, P. A. In-Situ Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapors: Catalyst Screening on a Fixed Bed Reactor. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (17), 8261–8267.
- (269) Adjaye, J. D.; Bakhshi, N. N. Production of Hydrocarbons by Catalytic Upgrading of a Fast Pyrolysis Bio-Oil. Part I: Conversion over Various Catalysts. *Fuel Process. Technol.* **1995**, *45* (3), 161–183.
- (270) Jae, J.; Tompsett, G. A.; Foster, A. J.; Hammond, K. D.; Auerbach, S. M.; Lobo, R. F.; Huber, G. W. Investigation into the Shape Selectivity of Zeolite Catalysts for Biomass Conversion. *J. Catal.* **2011**, *279* (2), 257–268.
- (271) Mihalcik, D. J.; Mullen, C. A.; Boateng, A. A. Screening Acidic Zeolites for Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass and Its Components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *92* (1), 224–232.
- (272) Jackson, M. A.; Compton, D. L.; Boateng, A. A. Screening Heterogeneous Catalysts for the Pyrolysis of Lignin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85* (1–2), 226–230.
- (273) Pattiya, A.; Titiloye, J. O.; Bridgwater, A. V. Fast Pyrolysis of Cassava Rhizome in the Presence of Catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *81* (1), 72–79.
- (274) Park, H. J.; Dong, J.-I.; Jeon, J.-K.; Yoo, K.-S.; Yim, J.-H.; Sohn, J. M.; Park, Y.-K. Conversion of the Pyrolytic Vapor of Radiata Pine over Zeolites. *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, *13* (2), 182–189.
- (275) French, R.; Czernik, S. Catalytic Pyrolysis of Biomass for Biofuels Production. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91* (1), 25–32.
- (276) Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Atutxa, A.; Prieto, R.; Bilbao, J. Deactivation of a HZSM-5 Zeolite Catalyst in the Transformation of the Aqueous Fraction of Biomass Pyrolysis Oil into Hydrocarbons. *Energy Fuels* **2004**, *18* (6), 1640–1647.
- (277) Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Atutxa, A.; Aguado, R.; Bilbao, J. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and Phenols. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (11), 2610–2618.
- (278) Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Atutxa, A.; Aguado, R.; Olazar, M.; Bilbao, J. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, Ketones, and Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (11), 2619–2626.
- (279) Ateş, F.; Işıkdag, M. A. Influence of Temperature and Alumina Catalyst on Pyrolysis of Corncob. *Fuel* **2009**, *88* (10), 1991–1997.
- (280) Zhang, H.; Xiao, R.; Jin, B.; Shen, D.; Chen, R.; Xiao, G. Catalytic Fast Pyrolysis of Straw Biomass in an Internally Interconnected Fluidized Bed to Produce Aromatics and Olefins: Effect of Different Catalysts. *Bioresour. Technol.* **2013**, *137*, 82–87.



- (281) Samolada, M. C.; Papafotica, A.; Vasalos, I. A. Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis. *Energy Fuels* **2000**, *14* (6), 1161–1167.
- (282) Kuramoto, K.; Matsuoka, K.; Murakami, T.; Takagi, H.; Nanba, T.; Suzuki, Y.; Hosokai, S.; Hayashi, J. Cracking and Coking Behaviors of Nascent Volatiles Derived from Flash Pyrolysis of Woody Biomass over Mesoporous Fluidized-Bed Material. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (6), 2851–2860.
- (283) Mante, O. D.; Dayton, D. C.; Carpenter, J. R.; Wang, K.; Peters, J. E. Pilot-Scale Catalytic Fast Pyrolysis of Loblolly Pine over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Fuel* **2018**, *214*, 569–579.
- (284) Hoang, T. Q.; Zhu, X.; Lobban, L. L.; Resasco, D. E.; Mallinson, R. G. Effects of HZSM-5 Crystallite Size on Stability and Alkyl-Aromatics Product Distribution from Conversion of Propanal. *Catal. Commun.* **2010**, *11* (11), 977–981.
- (285) Zheng, A.; Zhao, Z.; Chang, S.; Huang, Z.; Wu, H.; Wang, X.; He, F.; Li, H. Effect of Crystal Size of ZSM-5 on the Aromatic Yield and Selectivity from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass. *J. Mol. Catal. Chem.* **2014**, *383–384*, 23–30.
- (286) Hoff, T. C.; Holmes, M. J.; Proano-Aviles, J.; Emdadi, L.; Liu, D.; Brown, R. C.; Tessonier, J.-P. Decoupling the Role of External Mass Transfer and Intracrystalline Pore Diffusion on the Selectivity of HZSM-5 for the Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (10), 8766–8776.
- (287) Gamliel, D. P.; Cho, H. J.; Fan, W.; Valla, J. A. On the Effectiveness of Tailored Mesoporous MFI Zeolites for Biomass Catalytic Fast Pyrolysis. *Appl. Catal. Gen.* **2016**, *522*, 109–119.
- (288) Foster, A. J.; Jae, J.; Cheng, Y.-T.; Huber, G. W.; Lobo, R. F. Optimizing the Aromatic Yield and Distribution from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass over ZSM-5. *Appl. Catal. Gen.* **2012**, *423*, 154–161.
- (289) Park, H. J.; Heo, H. S.; Jeon, J.-K.; Kim, J.; Ryoo, R.; Jeong, K.-E.; Park, Y.-K. Highly Valuable Chemicals Production from Catalytic Upgrading of Radiata Pine Sawdust-Derived Pyrolytic Vapors over Mesoporous MFI Zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *95* (3–4), 365–373.
- (290) Hoff, T. C.; Gardner, D. W.; Thilakaratne, R.; Proano-Aviles, J.; Brown, R. C.; Tessonier, J.-P. Elucidating the Effect of Desilication on Aluminum-Rich ZSM-5 Zeolite and Its Consequences on Biomass Catalytic Fast Pyrolysis. *Appl. Catal. Gen.* **2017**, *529*, 68–78.
- (291) Hoff, T. C.; Gardner, D. W.; Thilakaratne, R.; Wang, K.; Hansen, T. W.; Brown, R. C.; Tessonier, J.-P. Tailoring ZSM-5 Zeolites for the Fast Pyrolysis of Biomass to Aromatic Hydrocarbons. *ChemSusChem* **2016**, *9* (12), 1473–1482.
- (292) Kelkar, S.; Saffron, C. M.; Andreassi, K.; Li, Z.; Murkute, A.; Miller, D. J.; Pinnavaia, T. J.; Kriegel, R. M. A Survey of Catalysts for Aromatics from Fast Pyrolysis of Biomass. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174*, 85–95.
- (293) Engtrakul, C.; Mukarakate, C.; Starace, A. K.; Magrini, K. A.; Rogers, A. K.; Yung, M. M. Effect of ZSM-5 Acidity on Aromatic Product Selectivity during Upgrading of Pine Pyrolysis Vapors. *Catal. Today* **2016**, *269*, 175–181.
- (294) Jeon, M.-J.; Kim, S.-S.; Jeon, J.-K.; Park, S. H.; Kim, J. M.; Sohn, J. M.; Lee, S.-H.; Park, Y.-K. Catalytic Pyrolysis of Waste Rice Husk over Mesoporous Materials. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7* (1), 18.
- (295) Margeriat, A. Pyrolyse catalytique de la biomasse lignocellulosique <http://www.theses.fr/s120482> (accessed Feb 8, 2018).
- (296) Cihanoğlu, A.; Gündüz, G.; Dükkancı, M. Degradation of Acetic Acid by Heterogeneous Fenton-like Oxidation over Iron-Containing ZSM-5 Zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *165*, 687–699.
- (297) Anis, S.; Zainal, Z. A. Tar Reduction in Biomass Producer Gas via Mechanical, Catalytic and Thermal Methods: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15* (5), 2355–2377.
- (298) Shen, Y.; Yoshikawa, K. Recent Progresses in Catalytic Tar Elimination during Biomass Gasification or Pyrolysis—A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *21*, 371–392.
- (299) Moud, P. H.; Kantarelis, E.; Andersson, K. J.; Engvall, K. Biomass Pyrolysis Gas Conditioning over an Iron-Based Catalyst for Mild Deoxygenation and Hydrogen Production. *Fuel* **2018**, *211* (Supplement C), 149–158.

- (300) Shin, E.-J.; Miser, D. E.; Chan, W. G.; Hajaligol, M. R. Catalytic Cracking of Catechols and Hydroquinones in the Presence of Nano-Particle Iron Oxide. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *61* (1), 79–89.
- (301) Uddin, M. A.; Tsuda, H.; Wu, S.; Sasaoka, E. Catalytic Decomposition of Biomass Tars with Iron Oxide Catalysts. *Fuel* **2008**, *87* (4–5), 451–459.
- (302) Mullen, C. A.; Boateng, A. A. Production of Aromatic Hydrocarbons via Catalytic Pyrolysis of Biomass over Fe-Modified HZSM-5 Zeolites. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (7), 1623–1631.
- (303) Li, P.; Li, D.; Yang, H.; Wang, X.; Chen, H. Effects of Fe-, Zr-, and Co-Modified Zeolites and Pretreatments on Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors. *Energy Fuels* **2016**, *30* (4), 3004–3013.
- (304) Sun, L.; Zhang, X.; Chen, L.; Zhao, B.; Yang, S.; Xie, X. Comparison of Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass to Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 and Fe/ZSM-5 Catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *121*, 342–346.
- (305) Paasikallio, V.; Agblevor, F.; Oasmaa, A.; Lehto, J.; Lehtonen, J. Catalytic Pyrolysis of Forest Thinnings with ZSM-5 Catalysts: Effect of Reaction Temperature on Bio-Oil Physical Properties and Chemical Composition. *Energy Fuels* **2013**, *27* (12), 7587–7601.
- (306) Williams, P. T.; Nugranad, N. Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks. *Energy* **2000**, *25* (6), 493–513.
- (307) Mukarakate, C.; Zhang, X.; Stanton, A. R.; Robichaud, D. J.; Ciesielski, P. N.; Malhotra, K.; Donohoe, B. S.; Gjersing, E.; Evans, R. J.; Heroux, D. S. Real-Time Monitoring of the Deactivation of HZSM-5 during Upgrading of Pine Pyrolysis Vapors. *Green Chem.* **2014**, *16* (3), 1444–1461.
- (308) Carlson, T. R.; Cheng, Y.-T.; Jae, J.; Huber, G. W. Production of Green Aromatics and Olefins by Catalytic Fast Pyrolysis of Wood Sawdust. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 145–161.
- (309) Bartholomew, C. H. Mechanisms of Catalyst Deactivation. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *212* (1–2), 17–60.
- (310) Karge, H. G. Coke Formation on Zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 2001; Vol. 137, pp 707–746.
- (311) Michel Guisnet et Fernando Ramôa. *Les Zéolithes - Un Nanomonde Au Service de La Catalyse*; (EDP Sciences), 2006.
- (312) Argyle, M. D.; Bartholomew, C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**, *5* (1), 145–269.
- (313) Lange, J.-P. Renewable Feedstocks: The Problem of Catalyst Deactivation and Its Mitigation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (45), 13186–13197.
- (314) Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Atutxa, A.; Prieto, R.; Bilbao, J. Role of Reaction-Medium Water on the Acidity Deterioration of a HZSM-5 Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (17), 5042–5048.
- (315) Hoff, T. C.; Thilakaratne, R.; Gardner, D. W.; Brown, R. C.; Tessonier, J.-P. Thermal Stability of Aluminum-Rich ZSM-5 Zeolites and Consequences on Aromatization Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (36), 20103–20113.
- (316) Vitolo, S.; Bresci, B.; Seggiani, M.; Gallo, M. G. Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils over HZSM-5 Zeolite: Behaviour of the Catalyst When Used in Repeated Upgrading–Regenerating Cycles. *Fuel* **2001**, *80* (1), 17–26.
- (317) Deutschmann, O.; Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Turek, T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.* **2009**.
- (318) Guisnet, M.; Magnoux, P. Organic Chemistry of Coke Formation. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *212* (1–2), 83–96.
- (319) Fan, Y.; Cai, Y.; Li, X.; Yin, H.; Xia, J. Coking Characteristics and Deactivation Mechanism of the HZSM-5 Zeolite Employed in the Upgrading of Biomass-Derived Vapors. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *46*, 139–149.
- (320) Du, S.; Gamliel, D. P.; Giotto, M. V.; Valla, J. A.; Bollas, G. M. Coke Formation of Model Compounds Relevant to Pyrolysis Bio-Oil over ZSM-5. *Appl. Catal. Gen.* **2016**, *513*, 67–81.

- (321) Valle, B.; Castaño, P.; Olazar, M.; Bilbao, J.; Gayubo, A. G. Deactivating Species in the Transformation of Crude Bio-Oil with Methanol into Hydrocarbons on a HZSM-5 Catalyst. *J. Catal.* **2012**, *285* (1), 304–314.
- (322) Hamieh, S. *Transformation Des Alcools Sur Zéolithes Protoniques : "rôle Paradoxal Du Coke*; Poitiers, 2013.
- (323) Marechal, V.; Rigal, L. Characterization of By-Products of Sunflower Culture–Commercial Applications for Stalks and Heads. *Ind. Crops Prod.* **1999**, *10* (3), 185–200.
- (324) Jiménez, L.; López, F. Characterization of Paper Sheets from Agricultural Residues. *Wood Sci. Technol.* **1993**, *27* (6), 468–474.
- (325) Klímek, P.; Meinlschmidt, P.; Wimmer, R.; Plinke, B.; Schirp, A. Using Sunflower (*Helianthus Annuus* L.), Topinambour (*Helianthus Tuberosus* L.) and Cup-Plant (*Silphium Perfoliatum* L.) Stalks as Alternative Raw Materials for Particleboards. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *92* (Supplement C), 157–164.
- (326) Evon, P.; Vandenbossche, V.; Labonne, L.; Vinet, J.; Pontalier, P.-Y.; Rigal, L. The Thermo-Mechano-Chemical Twin-Screw Reactor, a New Perspective for the Biorefinery of Sunflower Whole Plant: Aqueous Extraction of Oil and Other Biopolymers, and Production of Biodegradable Fiberboards from Cake. *OCL* **2016**, *23* (5), D505.
- (327) Mati-Baouche, N.; de Baynast, H.; Sun, S.; Lebert, A.; Petit, E.; Michaud, P. Polysaccharidic Binders for the Conception of an Insulating Agro-Composite. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *78* (Supplement C), 152–159.
- (328) Lenormand, H.; Glé, P.; Leblanc, N. Investigation of the Acoustical and Thermal Properties of Sunflower Particleboards. *Acta Acust. United Acust.* **2017**, *103* (1), 149–157.
- (329) Jung, C.-D.; Yu, J.-H.; Eom, I.-Y.; Hong, K.-S. Sugar Yields from Sunflower Stalks Treated by Hydrothermolysis and Subsequent Enzymatic Hydrolysis. *Bioresour. Technol.* **2013**, *138*, 1–7.
- (330) Fortunati, E.; Luzi, F.; Jiménez, A.; Gopakumar, D. A.; Puglia, D.; Thomas, S.; Kenny, J. M.; Chiralt, A.; Torre, L. Revalorization of Sunflower Stalks as Novel Sources of Cellulose Nanofibrils and Nanocrystals and Their Effect on Wheat Gluten Bionanocomposite Properties. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *149* (Supplement C), 357–368.
- (331) Mati-Baouche, N.; De Baynast, H.; Lebert, A.; Sun, S.; Lopez-Mingo, C. J. S.; Leclaire, P.; Michaud, P. Mechanical, Thermal and Acoustical Characterizations of an Insulating Bio-Based Composite Made from Sunflower Stalks Particles and Chitosan. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *58*, 244–250.
- (332) Jendoubi, N. *Mécanismes de Transfert Des Inorganiques Dans Les Procédés de Pyrolyse Rapide de La Biomasse : Impacts de La Variabilité Des Ressources Lignocellulosiques Sur La Qualité Des Bio-Huiles*; Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2011.
- (333) Trubetskaya, A.; Jensen, P. A.; Jensen, A. D.; Steibel, M.; Spliethoff, H.; Glarborg, P. Influence of Fast Pyrolysis Conditions on Yield and Structural Transformation of Biomass Chars. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *140*, 205–214.
- (334) Azeez, A. M.; Meier, D.; Odermatt, J.; Willner, T. Fast Pyrolysis of African and European Lignocellulosic Biomasses Using Py-GC/MS and Fluidized Bed Reactor. *Energy Fuels* **2010**, *24* (3), 2078–2085.
- (335) Mermoud, F. *Gazéification de Charbon de Bois à La Vapeur d'eau : De La Particule Isolée Au Lit Fixe Continu*; Toulouse, INPT, 2006.
- (336) Varhegyi, G.; Jakab, E.; Till, F.; Szekely, T. Thermogravimetric-Mass Spectrometric Characterization of the Thermal Decomposition of Sunflower Stem. *Energy Fuels* **1989**, *3* (6), 755–760.
- (337) Van Soest, P. J.; Robertson, J. B. *Analysis of Forages and Fibrous Foods*; Cornell University, 1985.
- (338) Godin, B.; Ghysel, F.; Agneessens, R.; Schmit, T.; Gofflot, S.; Lamaudière, S.; Sinnaeve, G.; Goffart, J.-P.; A. Gerin, P.; Stilmant, D.; et al. Détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures lignocellulosiques dédiées à la production de bioéthanol de deuxième génération. *BASE* **2010**.



- (339) Sluiter, J. B.; Ruiz, R. O.; Scarlata, C. J.; Sluiter, A. D.; Templeton, D. W. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58* (16), 9043–9053.
- (340) Carrier, M.; Loppinet-Serani, A.; Denux, D.; Lasnier, J.-M.; Ham-Pichavant, F.; Cansell, F.; Aymonier, C. Thermogravimetric Analysis as a New Method to Determine the Lignocellulosic Composition of Biomass. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35* (1), 298–307.
- (341) Tröger, N.; Richter, D.; Stahl, R. Effect of Feedstock Composition on Product Yields and Energy Recovery Rates of Fast Pyrolysis Products from Different Straw Types. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *100*, 158–165.
- (342) European Committee for Standardization. Biomass Gasification — Tar and Particles in Product Gases — Sampling and Analysis. July 2005.
- (343) Simon Eibner. *Pyrolyse Flash de Biomasse Lignocellulosique: Comment Catalyser La Desoxygenation Au Cours Des Mécanismes Primaires et Secondaires?*; 2015.
- (344) Toussaint, G.; Lorentz, C.; Vrinat, M.; Geantet, C. Comprehensive 2D Chromatography with Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Following the Hydrotreatment of a Straight Run Gas Oil. *Anal. Methods* **2011**, *3* (12), 2743–2748.
- (345) Hoekstra, E.; Kersten, S. R. A.; Tudos, A.; Meier, D.; Hogendoorn, K. J. A. Possibilities and Pitfalls in Analyzing (Upgraded) Pyrolysis Oil by Size Exclusion Chromatography (SEC). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *91* (1), 76–88.
- (346) Wyatt, P. J. Light Scattering and the Absolute Characterization of Macromolecules. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *272* (1), 1–40.
- (347) Contreras, S.; Gaspar, A. R.; Guerra, A.; Lucia, L. A.; Argyropoulos, D. S. Propensity of Lignin to Associate: Light Scattering Photometry Study with Native Lignins. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (12), 3362–3369.
- (348) Fredheim, G. E.; Braaten, S. M.; Christensen, B. E. Molecular Weight Determination of Lignosulfonates by Size-Exclusion Chromatography and Multi-Angle Laser Light Scattering. *J. Chromatogr. A* **2002**, *942* (1–2), 191–199.
- (349) Braaten, S. M.; Christensen, B. E.; Fredheim, G. E. Comparison of Molecular Weight and Molecular Weight Distributions of Softwood and Hardwood Lignosulfonates. *J. Wood Chem. Technol.* **2003**, *23* (2), 197–215.
- (350) Gidh, A. V.; Decker, S. R.; Vinzant, T. B.; Himmel, M. E.; Williford, C. Determination of Lignin by Size Exclusion Chromatography Using Multi Angle Laser Light Scattering. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1114* (1), 102–110.
- (351) Tamaki, Y.; Mazza, G. Measurement of Structural Carbohydrates, Lignins, and Micro-Components of Straw and Shives: Effects of Extractives, Particle Size and Crop Species. *Ind. Crops Prod.* **2010**, *31* (3), 534–541.
- (352) Di Blasi, C.; Galgano, A.; Branca, C. Influences of the Chemical State of Alkaline Compounds and the Nature of Alkali Metal on Wood Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (7), 3359–3369.
- (353) Zaror, C. A.; Hutchings, I. S.; Pyle, D. L.; Stiles, H. N.; Kandiyoti, R. Secondary Char Formation in the Catalytic Pyrolysis of Biomass. *Fuel* **1985**, *64* (7), 990–994.
- (354) Mahadevan, R.; Adhikari, S.; Shakya, R.; Wang, K.; Dayton, D.; Lehrich, M.; Taylor, S. E. Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals on In-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: A Microreactor Study. *Energy Fuels* **2016**, *30* (4), 3045–3056.
- (355) Pattiya, A.; Suttibak, S. Influence of a Glass Wool Hot Vapour Filter on Yields and Properties of Bio-Oil Derived from Rapid Pyrolysis of Paddy Residues. *Bioresour. Technol.* **2012**, *116*, 107–113.
- (356) Thyrel, M.; Backman, R.; Thånell, K.; Karunakaran, C.; Skyllberg, U.; Lestander, T. A. Nanomapping and Speciation of C and Ca in Thermally Treated Lignocellulosic Cell Walls Using Scanning Transmission X-Ray Microscopy and K-Edge XANES. *Fuel* **2016**, *167*, 149–157.
- (357) Mahadevan, R.; Shakya, R.; Neupane, S.; Adhikari, S. Physical and Chemical Properties and Accelerated Aging Test of Bio-Oil Produced from In Situ Catalytic Pyrolysis in a Bench-Scale Fluidized-Bed Reactor. *Energy Fuels* **2015**, *29* (2), 841–848.

- (358) Fabbri, D.; Torri, C.; Mancini, I. Pyrolysis of Cellulose Catalysed by Nanopowder Metal Oxides: Production and Characterisation of a Chiral Hydroxylactone and Its Role as Building Block. *Green Chem.* **2007**, *9* (12), 1374–1379.
- (359) Hervy, M.; Berhanu, S.; Weiss-Hortala, E.; Chesnaud, A.; Gérente, C.; Villot, A.; Pham Minh, D.; Thorel, A.; Le Coq, L.; Nzihou, A. Multi-Scale Characterisation of Chars Mineral Species for Tar Cracking. *Fuel* **2017**, *189*, 88–97.
- (360) Oleszczuk, P.; Ćwikła-Bundrya, W.; Bogusz, A.; Skwarek, E.; Ok, Y. S. Characterization of Nanoparticles of Biochars from Different Biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *121*, 165–172.
- (361) Ripperger, S.; Gösele, W.; Alt, C.; Loewe, T. Filtration, 1. Fundamentals. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- (362) Russell, N. V.; Beeley, T. J.; Man, C.-K.; Gibbins, J. R.; Williamson, J. Development of TG Measurements of Intrinsic Char Combustion Reactivity for Industrial and Research Purposes. *Fuel Process. Technol.* **1998**, *57* (2), 113–130.
- (363) Sharma, R. K.; Wooten, J. B.; Baliga, V. L.; Lin, X.; Geoffrey Chan, W.; Hajaligol, M. R. Characterization of Chars from Pyrolysis of Lignin. *Fuel* **2004**, *83* (11–12), 1469–1482.
- (364) Kamiya, H.; Sekiya, Y.; Horio, M. Thermal Stress Fracture of Rigid Ceramic Filter Due to Char Combustion in Collected Dust Layer on Filter Surface. *Powder Technol.* **2001**, *115* (2), 139–145.
- (365) Margeriat, A. Pyrolyse catalytique de la biomasse lignocellulosique <http://www.theses.fr/s120482> (accessed Feb 8, 2018).
- (366) Damjanović, L.; Auroux, A. Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry. In *Zeolite Characterization and Catalysis*; Springer, Dordrecht, 2009; pp 107–167.
- (367) Bagnasco, G. Improving the Selectivity of NH<sub>3</sub>TPD Measurements. *J. Catal.* **1996**, *159* (1), 249–252.
- (368) Huguet, E.; Coq, B.; Durand, R.; Leroi, C.; Cadours, R.; Hulea, V. A Highly Efficient Process for Transforming Methyl Mercaptan into Hydrocarbons and H<sub>2</sub>S on Solid Acid Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *134–135*, 344–348.
- (369) Al-Dughaiter, A. S.; De, L. HZSM-5 Zeolites with Different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratios. Characterization and NH<sub>3</sub> Desorption Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (40), 15303–15316.
- (370) Lónyi, F.; Valyon, J. On the Interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD Patterns of H-ZSM-5 and H-Mordenite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *47* (2), 293–301.
- (371) Williams, P. T.; Horne, P. A. The Influence of Catalyst Type on the Composition of Upgraded Biomass Pyrolysis Oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, *31*, 39–61.
- (372) Azeez, M. A. Enhancement of Chemical Products in Bio-Crude-Oil from Lignocellulosic Residues—Effects of Biomass Type, Temperature, Pre-Treatment and Catalyst. **2011**.
- (373) Olcese, R. N. Valorisation Des Vapeurs de Pyrolyse de Lignine Par Hydrodéoxygénation Directe Catalysées Par Le Fer, Université de Lorraine, 2012.
- (374) Galuszka, J.; Sang, T.; Sawicki, J. A. Study of Carbonaceous Deposits on Fischer-Tropsch Oxide-Supported Iron Catalysts. *J. Catal.* **1992**, *136* (1), 96–109.
- (375) Shen, Y. F.; Suib, S. L.; Deeba, M.; Koermer, G. S. Luminescence and IR Characterization of Acid Sites on Alumina. *J. Catal.* **1994**, *146* (2), 483–490.
- (376) Boroń, P.; Chmielarz, L.; Gurgul, J.; Łatka, K.; Gil, B.; Marszałek, B.; Dzwigaj, S. Influence of Iron State and Acidity of Zeolites on the Catalytic Activity of FeHBEA, FeHZSM-5 and FeHMOR in SCR of NO with NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O Decomposition. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 73–85.
- (377) Bauer, F.; Chen, W. H.; Bilz, E.; Freyer, A.; Sauerland, V.; Liu, S. B. Surface Modification of Nano-Sized HZSM-5 and HFER by Pre-Coking and Silanization. *J. Catal.* **2007**, *251* (2), 258–270.
- (378) Varhegyi, G.; Jakab, E.; Antal, M. J. Is the Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True? *Energy Fuels* **1994**, *8* (6), 1345–1352.
- (379) Radlein, D.; Piskorz, J.; Scott, D. S. Fast Pyrolysis of Natural Polysaccharides as a Potential Industrial Process. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1991**, *19* (Supplement C), 41–63.
- (380) Diebold, J. P. A Unified, Global Model for the Pyrolysis of Cellulose. *Biomass Bioenergy* **1994**, *7* (1), 75–85.

- (381) Stamm, A. J. Thermal Degradation of Wood and Cellulose. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48* (3), 413–417.
- (382) Broido, A.; Nelson, M. A. Char Yield on Pyrolysis of Cellulose. *Combust. Flame* **1975**, *24*, 263–268.
- (383) Várhegyi, G.; Antal, M. J.; Jakab, E.; Szabó, P. Kinetic Modeling of Biomass Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *42* (1), 73–87.
- (384) Lin, Y.-C.; Cho, J.; Tompsett, G. A.; Westmoreland, P. R.; Huber, G. W. Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (46), 20097–20107.
- (385) Lédé, J. Cellulose Pyrolysis Kinetics: An Historical Review on the Existence and Role of Intermediate Active Cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *94* (Supplement C), 17–32.
- (386) Krumm, C.; Pfaendtner, J.; Dauenhauer, P. J. Millisecond Pulsed Films Unify the Mechanisms of Cellulose Fragmentation. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (9), 3108–3114.
- (387) Wang, Z.; McDonald, A. G.; Westerhof, R. J. M.; Kersten, S. R. A.; Cuba-Torres, C. M.; Ha, S.; Pecha, B.; Garcia-Perez, M. Effect of Cellulose Crystallinity on the Formation of a Liquid Intermediate and on Product Distribution during Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *100*, 56–66.
- (388) Matsuoka, S.; Kawamoto, H.; Saka, S. Reducing End-Group of Cellulose as a Reactive Site for Thermal Discoloration. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (7), 1242–1247.
- (389) Yu, J.; Paterson, N.; Blamey, J.; Millan, M. Cellulose, Xylan and Lignin Interactions during Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Fuel* **2017**, *191* (Supplement C), 140–149.
- (390) Zeitoun, R.; Pontalier, P. Y.; Marechal, P.; Rigal, L. Twin-Screw Extrusion for Hemicellulose Recovery: Influence on Extract Purity and Purification Performance. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (23), 9348–9354.
- (391) Werner, K.; Pommer, L.; Broström, M. Thermal Decomposition of Hemicelluloses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *110* (Supplement C), 130–137.
- (392) Amen-Chen, C.; Pakdel, H.; Roy, C. Production of Monomeric Phenols by Thermochemical Conversion of Biomass: A Review. *Bioresour. Technol.* **2001**, *79* (3), 277–299.
- (393) Britt, P. F.; Buchanan, A. C.; Thomas, K. B.; Lee, S.-K. Pyrolysis Mechanisms of Lignin: Surface-Immobilized Model Compound Investigation of Acid-Catalyzed and Free-Radical Reaction Pathways. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, *33* (Supplement C), 1–19.
- (394) Hu, J.; Shen, D.; Xiao, R.; Wu, S.; Zhang, H. Free-Radical Analysis on Thermochemical Transformation of Lignin to Phenolic Compounds. *Energy Fuels* **2012**, *27* (1), 285–293.
- (395) Liu, Q.; Wang, S.; Zheng, Y.; Luo, Z.; Cen, K. Mechanism Study of Wood Lignin Pyrolysis by Using TG–FTIR Analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *82* (1), 170–177.
- (396) Pandey, M. P.; Kim, C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34* (1), 29–41.
- (397) Nakamura, T.; Kawamoto, H.; Saka, S. Pyrolysis Behavior of Japanese Cedar Wood Lignin Studied with Various Model Dimers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *81* (2), 173–182.
- (398) Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K. C. Pyrolysis Characteristics of Biomass and Biomass Components. *Fuel* **1996**, *75* (8), 987–998.
- (399) Grønli, M. G.; Várhegyi, G.; Di Blasi, C. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (17), 4201–4208.
- (400) Couhert, C.; Commandre, J.-M.; Salvador, S. Is It Possible to Predict Gas Yields of Any Biomass after Rapid Pyrolysis at High Temperature from Its Composition in Cellulose, Hemicellulose and Lignin? *Fuel* **2009**, *88* (3), 408–417.
- (401) George, A.; Morgan, T. J.; Kandiyoti, R. Pyrolytic Reactions of Lignin within Naturally Occurring Plant Matrices: Challenges in Biomass Pyrolysis Modeling Due to Synergistic Effects. *Energy Fuels* **2014**, *28* (11), 6918–6927.
- (402) Collard, F.-X.; Blin, J. A Review on Pyrolysis of Biomass Constituents: Mechanisms and Composition of the Products Obtained from the Conversion of Cellulose, Hemicelluloses and Lignin. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *38*, 594–608.
- (403) Hosoya, T.; Kawamoto, H.; Saka, S. Cellulose–Hemicellulose and Cellulose–Lignin Interactions in Wood Pyrolysis at Gasification Temperature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *80* (1), 118–125.

- (404) Wu, S.; Shen, D.; Hu, J.; Zhang, H.; Xiao, R. Cellulose-Hemicellulose Interactions during Fast Pyrolysis with Different Temperatures and Mixing Methods. *Biomass Bioenergy* **2016**, 95 (Supplement C), 55–63.
- (405) Ranzi, E.; Debiagi, P. E. A.; Frassoldati, A. Mathematical Modeling of Fast Biomass Pyrolysis and Bio-Oil Formation. Note I: Kinetic Mechanism of Biomass Pyrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5 (4), 2867–2881.
- (406) Anca-Couce, A.; Mehrabian, R.; Scharler, R.; Obernberger, I. Kinetic Scheme of Biomass Pyrolysis Considering Secondary Charring Reactions. *Energy Convers. Manag.* **2014**, 87, 687–696.
- (407) Ranzi, E.; Debiagi, P. E. A.; Frassoldati, A. Mathematical Modeling of Fast Biomass Pyrolysis and Bio-Oil Formation. Note II: Secondary Gas-Phase Reactions and Bio-Oil Formation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5 (4), 2882–2896.
- (408) Kwon, S.-M.; Kim, N.-H.; Cha, D.-S. An Investigation on the Transition Characteristics of the Wood Cell Walls during Carbonization. *Wood Sci. Technol.* **2009**, 43 (5–6), 487–498.
- (409) Fu, P.; Hu, S.; Sun, L.; Xiang, J.; Yang, T.; Zhang, A.; Zhang, J. Structural Evolution of Maize Stalk/Char Particles during Pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2009**, 100 (20), 4877–4883.
- (410) Di Blasi, C. Modeling Intra-and Extra-particle Processes of Wood Fast Pyrolysis. *AIChE J.* **2002**, 48 (10), 2386–2397.
- (411) Ehrburger, P.; Lahaye, J.; Wozniak, E. Effect of Carbonization on the Porosity of Beechwood. *Carbon* **1982**, 20 (5), 433–439.
- (412) Cetin, E.; Moghtaderi, B.; Gupta, R.; Wall, T. F. Influence of Pyrolysis Conditions on the Structure and Gasification Reactivity of Biomass Chars. *Fuel* **2004**, 83 (16), 2139–2150.
- (413) Kurosaki, F.; Ishimaru, K.; Hata, T.; Bronsveld, P.; Kobayashi, E.; Imamura, Y. Microstructure of Wood Charcoal Prepared by Flash Heating. *Carbon* **2003**, 41 (15), 3057–3062.
- (414) Montoya, J.; Pecha, B.; Janna, F. C.; Garcia-Perez, M. Identification of the Fractions Responsible for Morphology Conservation in Lignocellulosic Pyrolysis: Visualization Studies of Sugarcane Bagasse and Its Pseudo-Components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, 123, 307–318.
- (415) Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G. An Overview of the Composition and Application of Biomass Ash. Part 1. Phase–Mineral and Chemical Composition and Classification. *Fuel* **2013**, 105 (Supplement C), 40–76.
- (416) Petroleum Refining: Technology and Economics, Fifth Edition <https://www.crcpress.com/Petroleum-Refining-Technology-and-Economics-Fifth-Edition/Gary-Handwerk-Kaiser/p/book/9780849370380> (accessed Feb 1, 2018).
- (417) Dauzat, M. *Evolution Thermique Des Alumines de Transition. Modélisation*; Grenoble INPG, 1989.
- (418) Samain, L.; Jaworski, A.; Edén, M.; Ladd, D. M.; Seo, D.-K.; Javier Garcia-Garcia, F.; Häussermann, U. Structural Analysis of Highly Porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* **2014**, 217, 1–8.
- (419) Morin, C. Préparation d'alumine à porosité contrôlée : étude de l'interaction de la boehmite dans des solvants et des propriétés fonctionnelles des matériaux résultants. phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- (420) Vít, Z.; Vala, J.; Málek, J. Acid-Base Properties of Aluminium Oxide. *Appl. Catal.* **1983**, 7 (2), 159–168.
- (421) Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokidis, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J.-L.; Jolivet, J.-P.; Froidefond, C. Alumina. In *Handbook of Porous Solids*; Schüth, F., Sing, K. S. W., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002; pp 1591–1677.
- (422) IZA Structure Commission <http://www.iza-structure.org/> (accessed Feb 1, 2018).
- (423) Corma, A. State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts. *J. Catal.* **2003**, 216 (1–2), 298–312.
- (424) Weitkamp, J. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ion.* **2000**, 131 (1), 175–188.
- (425) Crystalline Zeolite Zsm-5 and Method of Preparing the Same.
- (426) Stöcker, M. Methanol-to-Hydrocarbons: Catalytic Materials and Their Behavior1. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 29 (1–2), 3–48.



- (427) Svelle, S.; Joensen, F.; Nerlov, J.; Olsbye, U.; Lillerud, K.-P.; Kolboe, S.; Bjørgen, M. Conversion of Methanol into Hydrocarbons over Zeolite H-ZSM-5: Ethene Formation Is Mechanistically Separated from the Formation of Higher Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (46), 14770–14771.
- (428) Dessau, R. M. On the H-ZSM-5 Catalyzed Formation of Ethylene from Methanol or Higher Olefins. *J. Catal.* **1986**, *99* (1), 111–116.
- (429) Boltz, M. *Tailor-Made Conception of Zeolites for Catalysis: From the Active Site to the Reactor*; Strasbourg, 2014.
- (430) Weitkamp, J.; Hunger, M. Acid and Base Catalysis on Zeolites. *Stud Surf Sci Catal* **2007**, *168*, 787–835.
- (431) Humphries, A.; Harris, D. H.; O’connor, P. Chapter 2 The Nature of Active Sites in Zeolites: Influence on Catalyst Performance. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Magee, J. S., Mitchell, M. M., Eds.; Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology; Elsevier, 1993; Vol. 76, pp 41–82.
- (432) Occelli, M. L. *Advances in Fluid Catalytic Cracking: Testing, Characterization, and Environmental Regulations*; CRC Press, 2010.
- (433) Benito, P. L.; Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J. Effect of Si/Al Ratio and of Acidity of H-ZSM5 Zeolites on the Primary Products of Methanol to Gasoline Conversion. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1996**, *66* (2), 183–191.
- (434) Mante, O. D.; Agblevor, F. A.; McClung, R. Fluid Catalytic Cracking of Biomass Pyrolysis Vapors. *Biomass Convers. Biorefinery* **2011**, *1* (4), 189.
- (435) Iliopoulou, E. F.; Stefanidis, S.; Kalogiannis, K.; Psarras, A. C.; Delimitis, A.; Triantafyllidis, K. S.; Lappas, A. A. Pilot-Scale Validation of Co-ZSM-5 Catalyst Performance in the Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapours. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 662–674.
- (436) Paasikallio, V.; Lindfors, C.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y.; Oasmaa, A.; Lehto, J.; Lehtonen, J. Product Quality and Catalyst Deactivation in a Four Day Catalytic Fast Pyrolysis Production Run. *Green Chem.* **2014**, *16* (7), 3549–3559.
- (437) Mante, O. D.; Agblevor, F. A. Catalytic Pyrolysis for the Production of Refinery-Ready Biocrude Oils from Six Different Biomass Sources. *Green Chem.* **2014**, *16* (6), 3364–3377.
- (438) Dayton, D. C.; Carpenter, J. R.; Kataria, A.; Peters, J. E.; Barbee, D.; Mante, O. D.; Gupta, R. Design and Operation of a Pilot-Scale Catalytic Biomass Pyrolysis Unit. *Green Chem.* **2015**, *17* (9), 4680–4689.
- (439) Mante, O. D.; Dayton, D. C.; Carpenter, J. R.; Wang, K.; Peters, J. E. Pilot-Scale Catalytic Fast Pyrolysis of Loblolly Pine over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Fuel* **2018**, *214*, 569–579.
- (440) Lupion, M.; Navarrete, B.; Alonso-Fariñas, B.; Rodriguez-Galan, M. Hot Gas Filters for Coal-Based Power Generation Systems: Operating Experiences. *Fuel* **2013**, *108*, 24–30.
- (441) Westerhof, R. J. M. Refining Fast Pyrolysis of Biomass. **2011**.
- (442) Morf, P. O. Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion. Doctoral Thesis, ETH Zurich, 2001.
- (443) Dispersity or Polydispersity Is a Key Parameter for GPC SEC.



